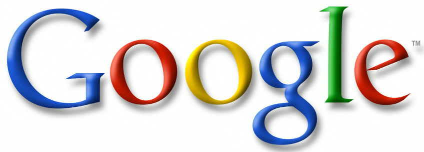
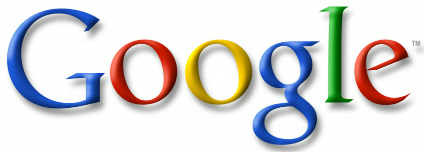
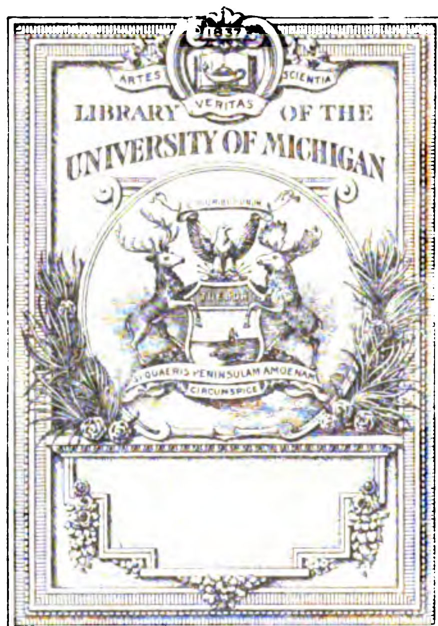

Google




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1897

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

Für 1897

Zweiter Theil

Organische Chemie: Fettreihe; Aromatische Reihe bis Aetherische Oele einschliesslich der zugehörigen analytischen Methoden

---

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Organische Chemie.

Verbindungen der Fettreihe:

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe:

Wein, Branntwein, Bier:

Aether und Ester:

Schwefelderivate:

Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Thierische und pflanzliche Fette:

Thiosäuren:

Kohlehydrate.

Pentosen und Hexosen:

Cellulose:

Stärke, Dextrin, Gummi:

Amine:

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen:

Säureamide:

Säurenitrile:

Diazoverbindungen. Metallorganisches:

Phosphorverbindungen. Metallorganische Verbindungen:

Aromatische Reihe.

Allgemeines:

Kohlenwasserstoffe:

Aminoderivate:

Alkohole:

Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff:

Aldehyde:

Ketone:

Campher, Terpene:

Aetherische Oele, Harze, Kautschuk:

Organische Chemie.

Verbindungen der Fettreihe.

Allgemeines.

van Ledden-Hulsebosch. Eine neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung [1]). — Verfasser hatte in einem gerichtlichen Falle Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt einer Substanz zu bestimmen, deren geringe Menge zur Füllung eines kleinen Capillarröhrchens nicht ausreichte und hat hierzu folgendes Verfahren benutzt. Es handelte sich um Feststellung, ob ein von Kleidern abgekratzter Fleck von einer Kerze oder einem zur Kerzenfabrikation Verwendung findenden Stoffe herrührte. Einige Stäubchen der fraglichen Substanz wurden in einem kleinen Schälchen aus Aluminiumblech, das auf der Oberfläche des Wassers in einem im Wasserbade erwärmten Becherglase schwamm, vorsichtig erwärmt. Zur Beobachtung der Temperatur wurde ein empfindliches Thermometer in das Becherglas getaucht, während mit einer grofsen Handlupe das Glänzend- und Durchsichtigwerden der weifsen Stäubchen beobachtet wurde. Auch zur Bestimmung des Schmelzpunktes und Erstarrungspunktes von Fetten hat Verfasser das neue Verfahren benutzt. *Tr.*

R. van Schneider. Ueber die Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen [2]). — Es wurde der *Schmelzpunkt* einiger schwer erstarrender *organischer Verbindungen* nach der Dewarschen Abkühlungsmethode mittelst Alkoholthermometers bestimmt. Es fand sich für:

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 37, 231—232. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 155—158.

	Corr. Schmelzp.		Corr. Schmelzp.
Oxalsäurediäthylester	— 47°	Diäthylanilin	— 38,8°
Aethylenchlorid	— 36	p-Phenitidin	+ 2,4
Aethylenchlorobromid	— 16,6	o-Nitrotoluol	— 14,8
Aethylenchlorojodid	— 15,6	Anisol	— 37,8
Chlorbenzol	— 45	Aethylsenföl	— 5,9
Brombenzol	— 30,5	Chlorpikrin	— 69,2
Jodbenzol	— 28,5	Salicylsaures Aethyl	+ 1,3
Benzonitril	— 12,9		

Bei — 78° waren folgende Substanzen: Allylsenföl, Aethylnitrat, Aethylbutyrat und Aethylidenchlorid noch flüssig. Diese empirischen Daten sollen noch theoretisch verwendet und beleuchtet werden. *Mr.*

C. C. Parsons. Verfahren zum Trocknen empfindlicher organischer Stoffe [1]). — Nach dem bisher zum Trocknen von Cellulose und Seife benutzten Verfahren wird die Substanz mit der sechsfachen Menge Paraffinöl in einer Platinschale im Trockenschranke auf 240° erhitzt; dabei ist nach 20 Minuten die Feuchtigkeit ausgetrieben und wird dieselbe aus dem Gewichtsverluste ermittelt. Das Paraffinöl wird vorher auf 250° erhitzt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; dasselbe verhindert jede Oxydation. *Hf.*

R. W. Charitschkoff. Naphtaofen für Elementaranalyse [2]). — Für diesen Naphtaofen werden die sog. „Primusbrenner“ verwendet: sie bestehen aus einer dünnen Röhre, die oben zu einer Kugel ausgeweitet in ein englichtes Kopfstück ausläuft und mit dem unteren Theile in das Erdöl eintaucht. Unter der Kugel ist ein Schüsselchen angebracht, das vor Benutzung des Brenners mit Alkohol gefüllt wird; dieser wird angezündet, dadurch der kugelförmige Theil erhitzt, die durch äufseren Druck heraustretende Naphta verdampft und verbrennt mit nicht leuchtender Flamme. Der Brenner trägt einen Hut, der die innige Vermischung der Naphtadämpfe mit Luft bewirkt. Für einen Verbrennungsofen werden zehn solche Brenner durch eine gemeinsame Röhre vereinigt, gegen die sie sich durch Hähne abschliefsen lassen. Die Naphta befindet sich in einem Behälter, der mit einem Trichter und einem Standglase versehen ist. Durch Aufhängen des Behälters in einer bestimmten Höhe wird der Druck erhalten, der nöthig ist, um die Naphta durch den Brenner zu

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 388—389; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 225. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 63—66; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 940—941.

treiben. Der Zuflufs der Naphta kann durch einen Hahn regulirt werden. *Br.*

Walter Hempel. Die Elementaranalyse unter Druck in dem Autoclaven [1]. — Die Verbrennung erfolgt in einem kleinen, circa 600 g schweren, cylindrischen, schmiedeeisernen, innen emaillirten, 200 Atm. ertragenden Autoclaven mit Sauerstoff von 25 Atm. Druck. Der Deckel des Autoclaven ist mittelst Uebermutter angeprefst und durch eine Bleischeibe gedichtet, ein in dem Deckel befindliches Ventil mit seitlichem Ansatzrohr ist durch Vulcanfiber gedichtet. Durch den Deckel geht eine conische Bohrung, in der mittelst isolirender Gummidichtung ein conischer Eisenstift fest sitzt, der am unteren Ende einen starken Platindraht trägt. Als Substanzträger dient ein Platinlöffel, dessen Stiel in den Deckel geschraubt ist. Ein feiner Platindraht stellt zwischen dem Stiel des Löffels und dem starken Platindraht eine elektrisch leitende Verbindung her und kann durch eine äufsere Stromquelle zum Glühen erhitzt werden. Die Substanz (0,2 g) wird, wenn fest, durch Pressen in einer Form in Stäbchenform gebracht; ein sehr feiner, 10 cm langer Baumwollfaden wird mit eingeprefst. Die Substanz wird, umgeben von einem kleinen Hohlcylinder aus Thon, in den Platinlöffel gestellt, so dafs der Faden sich oben befindet und an dem dünnen Platindraht befestigt werden kann. Die Ausführung der Verbrennung gestaltet sich folgendermafsen. In die gewogene Bombe wird die gewogene, mit Faden versehene Substanz gebracht, dann wird durch das Ventil, nach Anschrauben an eine Elkan'sche Sauerstoffbombe, Sauerstoff zugeführt, bis ein Manometer 25 Atm. anzeigt. Hierauf wird das Ventil geschlossen und durch Verbinden des Apparates mit einer Batterie der Platindraht zum Glühen erhitzt; an diesem entzündet sich der Baumwollfaden und weiter die Substanz, die restlos, oder unter Hinterlassung von sehr wenig Kohle, verbrennt. Neben Kohlensäure und Wasser bilden sich auch Salpetersäure, beziehungsweise auch Schwefelsäure und Halogene. Nach einer halben bis zwei Stunden wird der Ansatz des Apparates mit den Absorptionsgefäfsen verbunden, und das Ventil vorsichtig geöffnet, so dafs Blase für Blase durch den concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Indicator, den ersten Theil des Absorptionsapparates für Wasserdampf, streicht. Nach erfolgtem Druckausgleich wird evacuirt, wieder reine Luft eingelassen, und abermals evacuirt, wodurch alle Kohlensäure in das mit Natronkalk gefüllte Ab-

[1]) Ber. 30, 202—211.

sorptionsgefäfs überführt wird, während das Wasser noch gröfstentheils in der Bombe zurückbleibt, neben Salpetersäure etc. Bezüglich der Berechnung der Analyse, die unter Berücksichtigung des Gewichtes der Bombe, vor und nach der Verbrennung, der durch Titration ermittelten Menge Salpetersäure, der zurückzuwiegenden Kohle, des Gewichtes des Baumwollfadens, der Verunreinigungen des benutzten Sauerstoffs etc. geschieht, mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

N. Zuntz und J. Frentzel. Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hülfe der Berthelot'schen Bombe [1]. — Die Verfasser, die bei der Untersuchung von Stoffwechselproducten gleichzeitige Analyse und calorimetrische Untersuchung ermöglichen wollen, verbrennen die Substanz mit 8 bis 10 g Sauerstoff (dessen Verunreinigungen bekannt sind) in der Bombe, messen das nach der Verbrennung erhaltene gesammte Gas mittelst eines geaichten Elster'schen Gasmessers und analysiren einen aliquoten Theil desselben eudiometrisch. Für Stickstoff wurden bisher noch keine befriedigende Zahlen erhalten. *Bl.*

K. Kroeker. Die Elementaranalyse in der Berthelot-schen Bombe [2]. — Verfasser hat gezeigt [3], dafs für die Beurtheilung des Heizwerthes eines Brennstoffes die ermittelte Verbrennungswärme allein nicht mafsgebend ist, wenn nicht eine Bestimmung des hygroskopischen und des aus der Verbrennung resultirenden Wassers mit der calorimetrischen Untersuchung verbunden ist. Die Berthelot'sche Bombe wird zu dem Zwecke vom Verfasser mit zwei den Deckel durchbohrenden, gasdichten Canälen versehen, so dafs nach der Verbrennung getrocknete Luft durch den auf 105° erwärmten Apparat geführt werden kann, um das Wasser in ein Absorptionsgefäfs zu treiben. Verfasser zeigt, dafs die bei der Verbrennung entstandene Salpetersäure das Resultat kaum beeinträchtigt, und dafs auch die bei der Verbrennung sehr schwefelreicher Kohlen entstehende Schwefelsäure nur so wenig Wasser zurückhält, dafs keine gröfseren Fehler dadurch entstehen. *Bl.*

M. Dennstedt. Vereinfachung der organischen Elementaranalyse [4]. — Die Verbrennung wird in einem beiderseits offenen Rohr von 83 cm Länge, das in einer auf fünf sehr einfachen Stützen ruhenden Blechrinne liegt, vorgenommen. Es wird von Anfang an im Sauerstoffstrom verbrannt, und es können neben

---

[1]) Ber. 30, 380—382. — [2]) Daselbst, S. 605—607. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 46, 177. — [4]) Ber. 30, 1590—1597.

Kohlenstoff und Wasserstoff bei derselben Analyse auch Schwefel und Halogene genau ermittelt werden. Die Verbrennungsröhre wird durch eine 8 cm lange Schicht Platinschwamm (aus Pyridinchloroplatinat bereitet) in zwei gleiche Theile getheilt, auf der einen Seite befindet sich die zu verbrennende Substanz in angemessener Entfernung, auf der anderen zwei gewogene Schiffchen aus Silber mit molekularem Silber gefüllt, die während der Verbrennung auf 200 bis 300° erhitzt werden, und hierauf zwei ebenfalls gewogene Porcellanschiffchen, die Bleisuperoxyd enthalten und auf ca. 150° erhitzt werden. In dem Silber werden die Halogene und der Schwefel, so weit er zu Schwefelsäure verbrennt, zurückgehalten, im Bleisuperoxyd Stickoxyde, und diejenigen Mengen Schwefel, die blofs zu Dioxyd verbrannt wurden. Zunächst wird abgewartet, bis das Rohr mit Sauerstoff gefüllt ist, dann wird der Platinschwamm zum schwachen Rothglühen erhitzt, die Schiffchen werden ungefähr auf die angegebene Temperatur erwärmt und die beiden Enden des Verbrennungsrohres so weit angewärmt, dafs sich einerseits kein Wasser, andererseits keine zurückdiffundirende Substanz ansetzen kann. Während der Verbrennung mufs Sauerstoff immer im Ueberschufs sein. Für die Absorption der Kohlensäure und des Wassers dienen die gewöhnlichen Apparate. Die Gewichtszunahme der Silberschiffchen (von denen das zweite nur wenig zunimmt) ergiebt Halogen + SO_4. Die Trennung erfolgt durch Behandeln mit verdünnter Cyankaliumlösung, Ausfällung des Halogensilbers durch Salzsäure, unter Wegkochen der Blausäure, und Fällung der Schwefelsäure im Filtrat als Baryumsulfat. Die nach der Verbrennung wieder gewogenen Bleisuperoxydschiffchen werden mit 33 proc. Alkohol extrahirt. Ein aliquoter Theil des Filtrates wird abgedampft und so das Bleinitrat ermittelt, das auf NO_2 umgerechnet wird. Die Gewichtszunahme der Schiffchen, nach Abzug des NO_2, ergiebt SO_2. Der so ermittelte Schwefelgehalt ist zu dem oben gefundenen zu addiren. *Bl.*

M. Dennstedt. Nachträgliche Bemerkung zur vereinfachten Elementaranalyse [1]. — Die Halogenbestimmungen fallen leicht zu hoch aus, da das Silber sich mit einem Theile der Stickoxyde zu salpetersaurem Silber vereinigt. Richtige Zahlen werden erhalten, wenn man die Silberschiffchen vor der Wägung kurze Zeit durch die Flamme des Bunsenbrenners zieht. Man merkt am Aussehen der Flamme deutlich, dafs salpetrige Dämpfe entweichen. *Bl.*

[1] Ber. 30, 2861—2862.

E. Lippmann. Die Verwendung von Kupferoxydasbest bei der organischen Elementaranalyse [1]). — Prioritätsreclamation. *Bl.*

F. Haber und S. Grinberg. Ueber Elementaranalyse von Kohlen [2]). — Nach einer die Dulong'sche Regel und weiter die Vortheile und Fehlerquellen der Verbrennung in der calorimetrischen Bombe behandelnden Einleitung setzt Verfasser sein Verfahren zur Verbrennung der Kohlen aus einander, das sich an das Kopfer'sche anschliefst unter Benutzung einer von Blau vorgeschlagenen Einrichtung zur Verschiebung des Schiffchens im Verbrennungsrohr. Hinter dem Platinasbest (10 cm) befindet sich eine Schicht von körnigem Bleichromat. Verfasser schildert genau den Gang der Verbrennung, bringt dann Belege, und ermittelt schliefslich den Fehler, der durch etwaige Bildung von Stickoxyden bedingt ist, durch Titration der vorgelegten Kalilauge mit Permanganat. Der Fehler übersteigt nicht 0,2 Proc. Der Fehler, der durch Absorption von Säure im Chlorcalciumrohr entstehen kann, übersteigt nicht $^1/_{40}$ Proc. *Bl.*

Phelps. Die Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege [3]). — Verfasser versucht eine von ihm herrührende Methode zur jodometrischen Kohlensäurebestimmung für die Elementaranalyse nutzbar zu machen. Da die Methode, durch welche die organische Substanz zu Kohlensäure oxydirt wird, sich von den bekannten kaum unterscheidet, und nur die Kohlensäure, anstatt gewogen zu werden, von titrirtem Barytwasser aufgenommen, und der Ueberschufs des Absorptionsmittels jodometrisch bestimmt wird, kann von einer ausführlichen Beschreibung hier abgesehen werden, um so mehr, als die angewandten Apparate ohne Abbildung nicht gut verständlich gemacht werden können. Verfasser oxydirt sowohl mit Permanganat als auch mit Bichromat. Durch Anwendung gewogener Mengen letzteren Oxydationsmittels läfst sich auch die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs mit befriedigendem Erfolg bestimmen. Hierbei wird der Ueberschufs des Bichromats nach vollendeter Verbrennung zur Entbindung von Chlor aus Salzsäure benutzt und das Chlor durch arsenigsaures Kalium aufgenommen. *Bl.*

Heinrich Brunner. Ueber die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Halogenen und Stickstoff mittelst Alkalipersulfaten [4]). — Wie Verfasser früher gezeigt hatte, kann C und N

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 654. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 557—567. — [3]) Sill. Am. J. [4] 4, 372—382. — [4]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 35, 280—281; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 389.

in einer Anzahl organischer Stoffe zuverlässig mittelst Persulfat und Permanganat bestimmt werden. (Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Glycerin etc. gaben gute Resultate.) Nach Verfasser kann auch Chlor z. B. in Chloral bestimmt werden, durch Auffangen des freigemachten Chlors in Jodkalium. Auch Jod in Jodoform wurde richtig ermittelt. Von besonderem Werthe erscheint dem Verfasser die Anwendung zur Stickstoffbestimmung. Während z. B. Harnsäure mit neutraler Persulfatlösung glatt Kohlensäure und Stickstoff liefert, wird in alkalischer Lösung Stickstoff als Ammoniak abgespalten, und kann in vorgelegter Normalsäure direct aufgefangen werden. Ebenso glatt wird z. B. Naphtylamin, Amidoalizarin, Fibrin zerlegt. Das Verfahren sei einfacher als das Kjeldahl'sche. *Bl.*

Felix Marboutin und Michel Franck. Ueber die Bestimmung der im Wasser enthaltenen organischen Materie durch Kaliumpermanganat [1]). — Die Anwendung des in Frankreich üblichen Albert Levy'schen Verfahrens giebt bei Flufswässern doppelt, bei gewissen Quell- und Drainagewässern sogar dreimal so hohe Werthe als die des in England benutzten Forchhammer'schen. *Bl.*

B. Sjollema. Eine Fehlerquelle bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung [2]). — Verfasser zeigt, dafs bei der Destillation des Ammoniaks unter Zinkzusatz, auch bei Anwendung des gebräuchlichen Destillationsaufsatzes, in Folge der Wasserstoffentwickelung recht bedeutende Mengen Alkali mit übergerissen werden. Dies wird vermieden durch Benutzung eines Aufsatzes, bei dem die Dämpfe durch Wasser streichen müssen. *Bl.*

Isidor Freundlich. Eine Fehlerquelle bei der Kjeldahl-schen Stickstoffbestimmung [3]). — Verfasser kann obige Angaben Sjollema's nicht bestätigen. *Bl.*

James O'Sullivan. Ueber den Kjeldahl-Procefs [4]). — Die Abhandlung enthält einige minder wichtige Bemerkungen zur Stickstoffbestimmung. *Bl.*

P. Jannasch und E. Kölitz. Ueber die directe Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen [5]). — Die Ueberführung in Halogensilber wird entweder nach der Methode von Carius, oder nach der Kalkmethode bewirkt. Für die Ausführung letzterer Methode geben

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 888—890. — [2]) Chemikerzeit. 21, 740—741. — [3]) Daselbst, S. 781. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 111—112. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 68—70.

Verfasser specielle Anweisungen. Das feuchte Halogensilber wird sammt dem Filter mit Aetznatron verschmolzen und in der klaren, neutralisirten Lösung der Schmelze die Trennung der Halogene nach dem Destillationsverfahren von Jannasch und Aschoff vorgenommen. *Bl.*

F. Dietze. Beiträge zur Prüfung officineller Arzneimittel[1]). — Verfasser veröffentlicht eine Reihe von Prüfungsvorschriften, die meist auf titrimetrischer Bestimmung beruhen; sie beziehen sich auf Acidum citricum, Acidum lacticum, Acidum tartaricum, Balsamum Copaivae, Balsamum peruvianum, Bismuthum subsalicylicum, Tartarus depuratus, Ferrum reductum und Liquor Ferri oxychlorati. *Bl.*

Franz Wenzel. Ueber eine allgemein anwendbare Methode der Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen[2]). — Alle Acetylproducte werden durch Erwärmen mit mäfsig verdünnter (fast concentrirter) Schwefelsäure verseift, wobei die Essigsäure quantitativ abgespalten wird. Zersetzung läfst sich durch geeignete Wahl der Verdünnung immer vermeiden, wo sie eingetreten ist, wird sie durch das Auftreten von Schwefeldioxyd sicher erkannt. Bei schwefelhaltigen Verbindungen wird, um etwa entstehenden Schwefelwasserstoff zu binden, festes Cadmiumsulfat zugesetzt, bei halogenhaltigen wird Silbersulfat zugefügt. Nach vollendeter Verseifung wird abgekühlt, primäres Natriumphosphat zugesetzt, um die Schwefesäure zu binden, und im Vacuum abdestillirt. Das Destillat wird titrirt. Man kann sich von der Vollendung der Verseifung durch Wiederholung der ganzen Operation mit dem Rückstande leicht überzeugen. Der benutzte Apparat wird genau beschrieben. Das Verfahren wurde bei mehr als 40 Acetylderivaten der verschiedensten Gruppen erprobt. *Bl.*

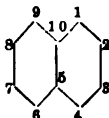
M. M. Richter. Ein Beitrag zur Nomenclatur[3]). — In dieser Arbeit beschäftigt sich Verfasser mit der Nomenclatur cyklischer Systeme. Der Vorschlag, für jedes einfachste Ringsystem einen willkürlichen Eigennamen zu nehmen, ist nach dem Verfasser nicht geeignet, System in die Nomenclatur cyklischer Gebilde zu bringen, man würde damit nur erreichen, dafs man bald wieder Hunderte, ja Tausende von Trivialnamen hätte und der Verwirrung wiederum Thor und Thür geöffnet wäre. Es giebt in dieser Hinsicht nur ein Remedium: *Beseitigung aller Eigennamen*, natürlich nur so weit es sich um Verbindungen bekannter Constitution

[1]) Pharm. Zeitg. 1897, Nr. 30; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36. 245—247. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 659—672. — [3]) Ber. 29, 586—608.

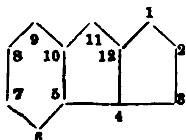
handelt. Für cyklische Systeme kommt Verfasser auf das Verfahren, nur den *Ringclassen* einen Namen zu geben und von einer Benennung der Verbindungen Abstand zu nehmen. Dabei ist die Art der Componenten des Ringsystems — ob C-, O-, S-, Se-, N-, P-Atome — vollkommen gleichgültig. Ebenso gleichgültig bleibt zunächst bei den Verbindungen mit mehreren Cyklen die Lage im Raum zu einander. Als Bezeichnungen von Ringclassen werden aufgestellt:

3-Ring	Propen	8-Ring . . .	Octen
4- „	Buten	9- „ . . .	Nonen
5- „	Penten	10- „ . . .	Deken
6- „	Hexen	23- „ . . .	Trikosen
7- „	Hepten	35- „ . . .	Pentatriakonten.

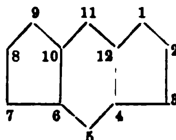
Die Ringe höherer Ordnung gehen denen niederer Ordnung voraus. Die vollkommene Uebereinstimmung mit den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zwingt zu einem äufserlichen Unterscheidungsmerkmal, wozu ein ○ dient, der die Ordnungszahl umschliefst, z. B. Hexen: ⑥. Verfasser hält es ferner für nothwendig, sämmtlichen Gliedern eines Ringes eine Stellungsziffer beizulegen, gleichgültig, ob sie Wasserstoff binden oder nicht, z. B. Naphtalin:



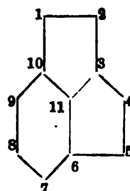
Die Stellung der Ringe in einem System läfst sich an folgendem Beispiel erläutern:



⑥⑤⑤ Hexendipenten



⑤⑥⑤ Form



⑥⑤ mit ⑤ darüber Form.

Dazu kommen in diesem Falle noch das ⑥⑥⑤ Hexendipenten und das ⑤⑥⑤ Hexendipenten. Für hydrirte Cyklen wird die Endung -hydren eingeführt. 1,2-Dihydrobenzol = ⑥ Hexendihydren (1, 2). — Zur Kennzeichnung von sonst in Ringsystemen vorkommenden Elementen gelten die Endungen:

O = Oxen	NH = Azen	N = Azin	J^{III} = Jodin
S = Sulfen	PH = Phosphen	P = Phosphin	J^{V} = Jodonium
Se = Selen	SO_2 = Sulfonen	As = Arsin	N^{V} = Azonium

Das Chinolin bekommt so die Bezeichnung: ⑥⑥ Dihexenazin (1), das Isochinolin: ⑥⑥ Dihexenazin (2). Treten die Ringe als Radicale auf, so erhalten sie die Endung -yl, z. B.: ⑥ Hexenyl-Phenyl. Was nun Combinationen von offenen Ketten mit Ringen anbetrifft, so bleibt vor allen Dingen eine Frage zu erledigen, die nach der Stellung des zu bezeichnenden Atoms in Ring- oder Seitenkette. Die von Baeyer immer wieder befürwortete Beibehaltung von griechischen Buchstaben für Stellennachweis bei offenen Ketten ist naturgemäfs auf die Anzahl der griechischen Buchstaben beschränkt. Man kann sich in augenfälliger Weise jedoch helfen, wenn man in derart gemischten Systemen die Stellungsziffern im Ring wie folgt kennzeichnet: $\overset{0}{1}$, $\overset{0}{2}$, $\overset{0}{3}$ ... Verfasser erläutert dann an weiteren sehr complicirten Beispielen die Consequenzen seiner Nomenclatur für Verzweigung von Seitenketten. Ohne ausführliche Formelbilder sind diese nicht wiederzugeben und es mufs deshalb auf das Original verwiesen werden. Zum Schlufs weist Verfasser noch darauf hin, dafs zu registrirenden Zwecken solche complicirten Namen und Bezeichnungen sich niemals eignen werden, und dafs für Register es am einfachsten ist, die Bruttoformel anzuwenden, wie dies Verfasser, und man kann sagen, mit durchschlagendem Erfolg schon bei seinen Tabellen der Kohlenstoffverbindungen gethan hat. *Mr.*

C. J. Istrati. Studie über die Nomenclatur der organischen Chemie [1]. — Im Anschlufs an die Genfer und Lausanner Beschlüsse schlägt Verfasser folgende Ordnung der Kohlenwasserstoffe vor. Zunächst nach ihrer Configuration Eintheilung in I. acyklische und II. cyklische. Beide werden dann nach folgendem Schema geordnet:

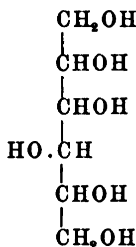
gesättigt	linear	einfach
	verzweigt	zusammengesetzt
ungesättigt	linear	einfach
	verzweigt	zusammengesetzt.

Es werden dann noch Vorschläge zur Nomenclatur gemacht. *Mr.*

C. Istrati. Studie über die Nomenclatur der organischen Chemie [2]. — In Fortsetzung seiner oben aufgestellten Principien für die Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe giebt Verfasser auch

[1]) Chem. Centr. 67, II, 1090; Bull. soc. de sciinti fizice 5, 141—234. — [2]) Bull. soc. de sciinte fizice 6, 230—246; Chem. Centr. 68, II, 884.

die Nomenclatur der Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur enthaltenden Verbindungen an. Insbesondere werden Regeln für die Nomenclatur der Alkohole aufgestellt. Zur Unterscheidung von Stereoisomeren werden die Gruppen links von der Centralkette durch römische, rechts durch arabische Ziffern bezeichnet, so heifst z. B. die Verbindung (untenstehende Formel) Hexanhexol 1. 2. III 4. 5. 6:



Mt.

C. Istrati. Studien über die Nomenclatur der organischen Chemie. Zusätze, Ergänzungen, neue Vorschläge [1]). — Die Nomenclatur der Verbindungstypen, die entstehen, wenn Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur den Wasserstoff von Kohlenwasserstoffen oder von deren Halogenderivaten ersetzen. Als Cykloole werden Verbindungen bezeichnet, in denen die Gruppe CH.OH enthalten ist, deren Kohlenstoffatom Bestandtheil eines geschlossenen Ringes ist. *Mt.*

S. M. Losanitsch [2]) berichtete über *Isomeriearten bei den Homologen der Paraffinreihe*, indem er Regeln zur Berechnung der Structurisomerien und der einzelnen Isomeriearten bei den Gliedern dieser Reihe angab. Bezüglich der Tabellen mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

F. Herrmann [3]) wies in einer Mittheilung über das *Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel* C_nH_{2n+2} *zu bestimmen*, darauf hin, dafs, wenn auch dieses Problem durch die von Losanitsch (vorstehend. Referat) aufgestellten bemerkenswerthen Gesetzmäfsigkeiten, bezüglich der Isomerien homologer Reihen der Paraffine, ein gewisses analytisches Interesse bekommen habe, der von Losanitsch (l. c.) eingeschlagene Weg doch nicht zu empfehlen sei, wenn es sich darum handele, die Anzahl der isomeren Paraffine von *n* Atomen Kohlenstoff auf möglichst einfache Art zu ermitteln. Wie er [4]) schon früher mitgetheilt, sei es ihm gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, welche in etwas concreterer

[1]) Bull. soc. sciinte fizice 6, 337—363; Chem. Centr. 69, I, 17. — [2]) Ber. 30, 1917—1926. — [3]) Daselbst, S. 2423. — [4]) Ber. 13, 792.

Fassung als die von Cayley[1]) die sichere Berechnung der isomeren Paraffine von der Formel C_nH_{2n+2} ermögliche. Seine Berechnungsmethode beruht im Princip auf folgenden Betrachtungen: „In dem Kohlenstoffgerüst eines Paraffines können Kohlenstoffatome von vier verschiedenen Bindungsweisen vorkommen, welche, je nachdem sie mit 1, 2, 3 oder 4 anderen Kohlenstoffatomen in directer Bindung stehen, als primär, secundär, tertiär oder quaternär gebunden unterschieden werden. Die Anzahlen der vorkommenden secundär, tertiär oder quaternär gebundenen Kohlenstoffatome sind völlig unabhängig von einander. Dagegen ist die Anzahl der vorhandenen, primär gebundenen Kohlenstoffatome abhängig von der Anzahl der in anderer Weise gebundenen. Werden die Anzahlen der vorkommenden primär, secundär, tertiär und quaternär gebundenen Atome der Reihe nach mit p, s, t, q bezeichnet, so daſs $p + s + t + q = n$, so ist, wie leicht bewiesen werden kann, $p = 2 + t + 2q$, d. h. sobald tertiär oder quaternär gebundene Atome vorkommen, so ist die Anzahl der primär gebundenen unabhängig von der Anzahl der etwa vorhandenen secundär gebundenen Atome. Kommen nur secundär gebundene Atome vor, so ist die Anzahl der primär gebundenen stets $p = 2$. Dieser Fall umfaſst die Paraffine mit normaler Kohlenstoffkette, bei denen Isomere nicht möglich sind. Ist $t = 1$, $q = 0$, so ist $p = 3$, $s = n - 4$. Dieser Fall umfaſst die zweite Abtheilung der Paraffine, in welcher, wenn $s > 1$, Isomerien vorkommen. Dieselben können leicht gefunden werden, wenn wir uns den Typus der Abtheilung: $CH_3-CH(-CH_3-CH_3)$ vorstellen und untersuchen, auf welch' verschiedene Art es möglich ist, $n - 4$ secundär gebundene Kohlenstoffatome an Stelle der drei gleichwerthigen Bindungsstriche einzuschieben. Die Anzahl dieser Möglichkeiten ist in der Ausdrucksweise der Combinatorik gleich der Summe der Complexionen von $n - 4$ gleichwerthigen Elementen zur ersten, zweiten und dritten Classe. Die zweite Abtheilung umfaſst die Paraffine mit *einer* unverzweigten Seitenkette. Bei der nächsten Abtheilung ist $p = 4$, $s = n - 5$, $t = 0$, $q = 1$; sie umfaſst die Paraffine mit *zwei* an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen, unverzweigten Seitenketten. Mit der steigenden Anzahl tertiär und quaternär gebundener Kohlenstoffatome steigert sich selbstverständlich die Complication. Insbesondere ist darauf zu achten, daſs, sobald die Anzahl der tertiär oder quaternär gebundenen Atome gröſser ist als drei, oder deren Summe mindestens

[1]) Ber. 8, 1056; JB. f. 1875, S. 9.

drei beträgt, die betreffende Abtheilung mehr als *einen* Typus besitzt. So hat z. B. die Abtheilung $p = 6$, $s = n - 9$, $t = 2$, $q = 1$ die beiden Typen $(CH_3)_2CH-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$, aus deren jedem durch Einschiebung von secundär gebundenen Kohlenstoffatomen verschiedene Isomere erhalten werden. Es würde hier zu weit führen, auf die Hülfsmittel einzugehen, welche gestatten, die Anzahl der Typen für die höheren Abtheilungen zu bestimmen. Herrmann weist nur darauf hin, dafs, während nach Losanitsch (l. c.) die Paraffine $C_{12}H_{26}$ 71 verschiedene Arten aufweisen, dieselben sich nach seinem Verfahren auf nur 14 Abtheilungen vertheilen, von denen nur neun mehr als zehn Isomere umfassen. Die von Losanitsch (l. c.) für homologe Reihen gefundenen Gesetzmäfsigkeiten treten bei der hier angedeuteten Betrachtungsweise nicht hervor. Es besteht indessen eine Gesetzmäfsigkeit anderer Art, welche die Gesammtheit der möglichen isomeren Derivate bestimmter Gattung der Paraffine von Kohlenstoffatomen zu derjenigen solcher von $n + 1$ Kohlenstoffatomen in Beziehung setzt. Die Gesammtzahl der überhaupt möglichen Monosubstitutionsproducte (selbstverständlich mit gleichem Substituenten) der isomeren Paraffine von n Atomen Kohlenstoff ist nämlich gleich der Anzahl der isomeren, *primären*, gesättigten Alkohole von $n + 1$ Kohlenstoffatomen. Schliefslich wies Herrmann darauf hin, dafs Losanitsch (l. c.) die Summe der Isomeren für $C_{12}H_{26}$ fälschlich zu 354 angegeben habe, während sie 355 beträgt. *Wt.*

S. M. Losanitsch[1]) bemerkte zu obiger Mittheilung von Herrmann, dafs sowohl nach seiner, als auch nach Herrmann's Methode alle Isomeriefälle einzelner Paraffine systematisch ausgesucht werden müfsten, demnach also die beiden Methoden entweder gleich schwer oder gleich leicht wären. Er gehe von einem normalen Paraffin aus, daraus entnehme er zuerst einzelne Gruppen (CH_3, C_2H_5, C_3H_7...) und dann 2, 3 etc. solcher gleicher oder verschiedener, und bände sie an den Rest (Hauptkette). Nachher bände er an 1, 2 etc. Kohlenstoffatome je zwei gleiche oder verschiedene Seitengruppen. Zuletzt führe er diese beiden Operationen zu gleicher Zeit in allen möglichen Combinationen durch und fände auf diese Weise die Isomeriearten auf. Wie viel Isomeriefälle aber eine solche Art habe, ergebe sich aus der früher[2]) angegebenen Analyse. Die Zahl der Isomerien steige bei höheren Paraffinen sehr stark, weswegen es schwer sei, bei höheren

[1]) Ber. 30, 3059. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1053.

Paraffinen alle möglichen Isomerien zu ermitteln und zwar nicht nur nach seiner, sondern ebenfalls nach der Herrmann'schen Methode, was sich begreifen lasse, wenn man sich vergegenwärtige, dafs die hohen Paraffine in Tausenden, Hunderttausenden, ja Millionen von Isomerien existiren könnten, indem z. B. das Paraffin $C_{35}H_{72}$ über vier Milliarden Isomerien besitze. *Wt.*

F. Zecchini. Beitrag zur Kenntnifs der organischen Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs [1]). — Bei der grofsen Aehnlichkeit zwischen Sauerstoff und Schwefel glaubte man beweisen zu können, dafs sich wenigstens in einzelnen Fällen der Sauerstoff vierwerthig verhält, wie dies der Schwefel in den Sulfin- und Thetinverbindungen thut. Zecchini sucht nun durch Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen nachzuweisen, dafs unter Bedingungen, wo die entsprechenden vierwerthigen Schwefelverbindungen sich mit Leichtigkeit bilden, dies bei den Sauerstoffverbindungen (Methyläther + Chlorwasserstoff, Methyläther + Methyljodid) nicht geschieht. Es erscheint ihm daher nicht zweifelhaft, dafs die Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs vom Typus OR_4 entweder sich nicht bilden oder doch nicht existenzfähig sind. *Bs.*

F. Zuboff [2]) hat die „Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen" nach dem Verfahren von Berthelot bestimmt. Der Werth für Naphtalin stimmt mit dem von Berthelot gefundenen auf 0,15 Proc. überein:

1 Mol. Naphtalin	1242,4 Cal.	$C_{10}N_8$
Symmetrische fumaroide Dimethylbernsteinsäure	675,29 „	$C_6H_{10}O_4$
Anhydrid der symmetrischen maleinoiden Dimethylbernsteinsäure	604,34 „	$C_6H_8O_3$
Symmetrische Dimethyladipinsäure	979,71 „	$C_8H_{14}O_4$
Dimethyldioxyadipinsäure	897,89 „	$C_8H_{14}O_6$
Symmetrische Tetramethylendicarbonsäure	639,76 „	$C_6H_8O_4$
Hexahydrocuminsäure	1409,25 „	$C_{10}H_{18}O_2$
Dinitrodiisoamyl (Konowaloff)	1513,61 „	$C_{10}H_{20}(NO_2)_2$
Nitromesitylen	1216,66 „	$C_9H_{11}NO_2$
ω-Nitromesitylen	1206,33 „	
Dinitromesitylen	1286,71 „	$C_8H_{10}(NO_2)_2$
ω-o-Dinitromesitylen (Konowaloff)	1165,86 „	

St.

C. L. Speyers. Lösungswärmen einiger Kohlenstoffverbindungen [3]). — Vom Verfasser wurden folgende Lösungswärmen von (sorgfältig gereinigten) Verbindungen gemessen (die Zahlen geben die Calorien an):

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 431—435. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 687—694. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 142—156.

Harnstoff . . .	— 3628	in Wasser	— 3612	in Aethylalkohol
Urethan . . .	— 3787	„ „	— 4345	„ Methylalkohol
	— 4728	„ Aethylalkohol	— 6045	„ Propylalkohol
	— 4573	„ Chloroform	— 6399	„ Toluol
Chloralhydrat .	— 929	„ Wasser	— 1131	„ Aethylalkohol
	— 5993	„ Chloroform	— 7537	„ Toluol
Succinimid . .	— 4249	„ Wasser	— 5456	„ Aethylalkohol
Acetamid . . .	— 1991	„ „	— 3606	„ „
Mannit	— 5262	„ „		
Resorcin . . .	— 3960	„ „	+ 269,2	„ Aethylalkohol
Benzamid . .	— 4238	„ Aethylalkohol		
p-Toluidin . .	— 3650	„ „	— 4983	„ Toluol
Acetanilid . .	— 4477	„ Methylalkohol	— 4212	„ Aethylalkohol
	— 3492	„ Chloroform		
Acenaphten . .	— 6180	„ Methylalkohol	— 5986	„ „
	— 6807	„ Propylalkohol	— 4442	„ Chloroform
	— 4788	„ Toluol		
Naphtalin . .	— 4233	„ Methylalkohol	— 4861	„ Aethylalkohol
	— 5681	„ Propylalkohol	— 4480	„ Chloroform
	— 4267	„ Toluol		
Phenanthren .	— 4306	„ Aethylalkohol	— 3852	„ „
	— 3528	„ Toluol		
Rohrzucker . .	— 1318	„ Wasser.		

Br.

J. M. Lovén. Affinitätsgröfsen einiger organischer Säuren [1]. — Anschliefsend an frühere ähnliche Bestimmungen (Zeitschr. physik. Chem. 13, 550) untersuchte der Verfasser die Leitfähigkeit einer Reihe von organischen Säuren. Das Ergebnifs seiner Messungen wird durch folgende Tabelle wiedergegeben:

Säure	Dissociationsconstante
Selendiglycolsäure	0,0424
β-Thiophensäure	0,0078
Benzolsulfonglycocoll	0,0351
Orthotoluolsulfonglycocoll	0,0282
Paratoluolsulfonglycocoll	0,0347
Metaxylolsulfonglycocoll	0,0270
Pseudocumolsulfonglycocoll	0,0248
Metaxylolsulfonalanin	0,0243
Benzolsulfonasparaginsäure	0,0715
β-Dibrommethylsulfonpropionsäure	0,0205
β-Dichlormethylsulfonpropionsäure	0,0198
Benzolsulfinsäure	3,5
Paratoluolsäure	2,5
Diphenylenglycolsäure	0,100

[1] Zeitschr. physik. Chem. 19, 456—464.

Aufserdem wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an Natriumsalzen μ_∞ für folgende Säuren bestimmt:

Säure	Dissociations-constante
Benzolsulfonglycocoll	351
Pseudocumolsulfonglycocoll	347
β-Dibrommethylsulfopropionsäure	352

Br.

B. Schischkowski. Ueber die Affinitätsconstanten organischer Säuren [1]. — Schischkowski hat die Leitfähigkeiten secundärer und tertiärer Oxysäuren und einiger zweibasischer und ungesättigter Säuren bestimmt und die Dissociationsconstanten nach der Ostwald'schen Formel berechnet. Aus dem Einflusse, den die einzelnen Alkylgruppen auf diese Werthe haben, schliefst er auf den Grad des elektronegativen Charakters und erklärt aus Abstofsungs- und Anziehungserscheinungen das verschiedene Verhalten der Oxysäuren wasserentziehenden Mitteln gegenüber. In gleicher Weise wird aus dem Anwachsen der Constanten beim Auftreten mehrfacher Bindungen auf räumliche Annäherung und verstärkte Abstofsung geschlossen und das leichtere Zerfallen ungesättigter Verbindungen daraus gefolgert. *St.*

N. Menschutkin. Zur Kenntnifs der aliphatischen Kohlenstoffketten [2]. — Menschutkin versucht, die Structur aliphatischer Kohlenstoffketten in Beziehung zu der Geschwindigkeit zu bringen, mit welcher isomere Körper gewisse Umsetzungen eingehen. In Folgendem bedeuten die griechischen Buchstaben jedesmal eine Seitenkette, welche sich an dem betreffenden Kohlenstoffatom befindet, und zwar ohne Strich (α) at Methyl, mit Strich α' Aethyl. Läfst man 2 Mol. eines aliphatischen Amins mit 2 Mol. Bromallyl in 15 facher Verdünnung in Benzol reagiren und berechnet nach der Formel

$$k = log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

die Constante der Umsetzungsgeschwindigkeit [3], so ergiebt sich Folgendes: Die Bildung einer Kohlenstoffkette veranlafst ein Sinken dieser Constante. Methylamin ($k = 8302$) reagirt schneller als Aethylamin ($k = 3807$). Eine weitere Verlängerung der ein-

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 664—683. — [2] Ber. 30, 2775—2783. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 17, 2.

mal gebildeten Kohlenstoffkette übt dann keinen bedeutenden Einfluſs mehr aus. Eine offene Kohlenstoffkette ist bei den Aminen der aliphatischen Reihe dadurch gekennzeichnet, daſs die Reactionsgeschwindigkeiten mit Brommethyl immer einige Male gröſser sind als die mit Bromallyl erhaltenen. Die unverzweigten Amine sind durch eine gegen 3800 liegende Constante gekennzeichnet, diejenige der homologen α-Amine bewegt sich in der Gegend von 1200, die der $\alpha\alpha$-Amine in der Gegend 290. Aus den mitgetheilten Tabellen läſst sich ferner für γ-Amine die Constante 2700, für $\alpha\beta$-Amine die Constante 600 ersehen, so daſs eine Bestimmung dieser Constante ein Bild von der Verzweigung der Kohlenstoffkette zu geben vermag. Charakteristisch für gesättigte aliphatische Amine ist die Herabminderung der Constante durch Eintritt von Seitenketten. Je näher zur Amidogruppe, um so mehr setzt die Seitenkette die Reactionsgeschwindigkeit herab. Das Decrement für den Eintritt einer Methylgruppe in α beträgt 2600, in β-Stellung 1100, in γ-Stellung 800 Einheiten. Amine mit zwei Seitenketten (zwei Methylen in α) haben die kleinsten Constanten, kleiner z. B. als die $\alpha\beta$-Amine. Ganz ähnlichen Gesetzmäſsigkeiten unterliegen auch die Esterificirungsgeschwindigkeiten isomerer Alkohole. Diese Constante sinkt von 11180 Einheiten beim Methylalkohol auf 5420 Einheiten beim Aethylalkohol. Die Alkohole mit Seitenketten haben kleinere Constanten; in ihren Beziehungen gleichen die Verhältnisse durchaus den oben bei den Aminen gekennzeichneten. *Mg.*

A. Villiers. Ueber ein Oxydations- und Chlorirungsverfahren [1]). — Wenn ein oxydirbarer Körper sich in einem oxydirenden Mittel, aber unter solchen Umständen befindet, daſs die Oxydation noch nicht anfängt oder nur sehr langsam verläuft, so bewirkt eine Spur zugefügten Mangansalzes häufig den Eintritt oder eine beträchtliche Beschleunigung der Reaction. Mischt man z. B. gleiche Volume einer gesättigten Oxalsäurelösung, einer mit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnten Salzsäure und einer eben solchen Salpetersäure, so entwickelt sich auch bei längerem Erwärmen kein Gas. Fügt man aber zu der kochend heiſsen Mischung einige Tropfen einer Lösung von Manganosulfat, so fängt alsbald eine regelmäſsige Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff an, welche bei hinreichender Verdünnung der Säuren völlig rein sind. Durch wiederholtes Erhitzen kann man ohne weiteren Manganzusatz die Oxalsäure vollständig zerstören, indem man nur,

[1]) Compt. rend. **124**, 1349—1351; Bull. soc. chim. **17**, 675—677.

wenn nöthig, von Zeit zu Zeit Salpetersäure zufügt. Diese Wirkung der Mangansalze kann durch die Bildung leicht zersetzlicher Salze von der Art des Manganperchlorids erklärt werden. Da man mit einer geringen Menge Mangansalz eine unbegrenzte Wirkung erzielen kann, so ist diese einer Fermentwirkung vergleichbar. Unter diesem Gesichtspunkte ist das von Bertrand beobachtete Zusammenvorkommen von Mangan und oxydirenden Fermenten von grofsem Interesse. Wie die Oxalsäure, so werden noch viele andere Verbindungen der Fettreihe, z. B. Glucose und Rohrzucker, oxydirt. Aromatische Verbindungen aber geben unter gleichen Bedingungen Chlorsubstitutionsproducte. Fügt man zu einer auf Benzol oder Toluol nicht einwirkenden Mischung von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Wasser etwas Mangansalz, so fängt die Reaction an. Nach einigen Tagen sinken die Kohlenwasserstoffe zu Boden und enthalten dann eine grofse Menge Chlorverbindung. Diese Reactionen gleichen vollständig den durch chemische Fermente bewirkten, so dafs man Ursache hat, unter diesen die *Mineralfermente* als besondere Gruppe zu unterscheiden. *O. H.*

A. Verley. Sur une modification de la méthode Friedel et Crafts permettant d'obtenir des rendements élevés dans les synthèses faites à l'aide du chlorure d'aluminium [1]). — Um die der Friedel-Crafts'schen Synthese entgegen wirkende, bei dem Procefs sich bildende freie Halogenwasserstoffsäure schnell und ohne Erwärmen des Reactionsgemisches zu entfernen, läfst Verfasser die Reaction im Vacuum vor sich gehen. Die Ausbeuten sollen bei der Darstellung einer Reihe von Kohlenwasserstoffen und Ketonen selten weniger als 80 Proc. der theoretischen Menge betragen haben. *Th.*

R. Meyer. Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution [2]). — Die Ergebnisse der sehr eingehenden Untersuchung wurden in folgenden Sätzen zusammengefafst: 1. Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Molekül veranlafst, welche als *Fluorophore* bezeichnet werden können. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliederige, meist heterocyklische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe. 2. Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein ruft die

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 906—914. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 468—508.

Fluorescenz noch nicht hervor; es ist vielmehr erforderlich, dafs diese Gruppen zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne, gelagert sind. 3. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert; meist erfährt sie durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomcomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküls eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung, event. wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab. 4. Besonders charakteristisch ist der Einflufs der Isomerie. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituirenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanzen zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollständig aufgehoben werden kann. 5. Von Einflufs ist ferner das Lösungsmittel: ein und dieselbe Substanz fluorescirt in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann die Ionisirung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen. *Sd.*

Leon v. Nencki. Ueber die pharmakodynamische Wirkung chemischer Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Constitution [1]. — Leon v. Nencki resümirt die Ergebnisse der Arbeiten von M. v. Nencki. Er betont, dafs nicht nur durch die Einführung der COOH-Gruppe, sondern auch der Sulfonsäuregruppe, in die Moleküle die giftige Eigenschaft vieler aromatischer Verbindungen herabgesetzt wird, beziehungsweise ganz verloren geht. *Wr.*

F. Reverdin. Uebersicht der neuen Farbstoffe vom Standpunkte ihrer Verwendung in der Färberei [2]. — Die neuerdings von den Farbenfabriken in den Handel gebrachten Farbstoffe, ihre Eigenschaften und Verwendung in der Färberei werden beschrieben. Zum Schlufs ist eine Tabelle mitgetheilt, in welcher die wichtigsten Reactionen dieser Farbstoffe zusammengestellt sind. *Sd.*

Ch. de la Harpe [3] veröffentlichte einen „Bericht über die Schweizerische National-Ausstellung zu Genf“ mit Zugrundelegung der in der Broschüre von George F. Taubert: „Historique de l'industrie suisse des matières colorantes artificielles“ (Genf 1896) und in den Specialcatalogen der ausstellenden Firmen: Durand, Huguenin et Cie. u. Gesellschaft für Chemische Industrie zu Basel enthaltenen Angaben über die Schweizerische Farbstoff-Industrie. Wenn der Bericht auch keine neuen Angaben von rein

[1] Chem. Centr. 68, II, 392—393; Centr. inn. Med. 17, 689—693. — [2] Monit. scientif. [4] 10, 570—576. — [3] Daselbst, S. 561—569.

chemisch-wissenschaftlichem Interesse enthält, so mufs doch auf ihn als einen beachtenswerthen Beitrag zur Entwickelungsgeschichte der chemischen und insbesondere der Farbstoff-Industrie hingewiesen werden. *Ca.*

L. Lefêvre. Traité des matières colorantes organiques artificielles, de leur préparation industrielle et de leurs applications [1]. — Das in zwei Bänden erschienene Buch bietet eine fast vollständige Zusammenstellung der bisher dargestellten künstlichen organischen Farbstoffe, ihrer Herstellung, Eigenschaften und Verwendung; es ist mit 260 Färbeproben ausgestattet. *Sd.*

Marc Merle [2]) giebt unter dem Titel: *„Neue Beiträge zum Studium der Explosivstoffe“* eine Zusammenstellung der bis jetzt über diese Körperclasse bekannt gewordenen Thatsachen. Die Einzelheiten der verdienstvollen Arbeit mögen a. a. O. nachgelesen werden. *Sm.*

Pierre und Pottgieser [3]) beschreiben als eine *Verbesserung in der Herstellung von Sicherheitsexplosivstoffen* ein Gemisch von 93 Proc. pulverförmigem Ammonnitrat, 5 Proc. Anilinnitrat, 2 Proc. Mangan- oder Bleisuperoxyd resp. Bichromat.

Hankins [4]) dagegen nimmt 1 bis 4 Thle. Bichromat, 16 Thle. Zucker, 32 Thle. Kaliumchlorat, 1 bis 2 Thle. Holzmark, Holzpulver, Mehl, Lampenrufs. Das Bichromat kann zur Mischung der übrigen Bestandtheile als Lösung in der gleichen Menge Wasser zugesetzt werden.

Alsey und William Chancey Savage [5]) fanden ein *neues rauchloses Pulver.* Sie vermischen I. Ammonpikrat 68 Proc., Bichromat 25 Proc., Permanganat oder Titanat (!) 7 Proc. II. Strontiumnitrat 23 Proc., Bichromat 20 Proc., Ammonpikrat 50 Proc., Permanganat oder Titanat 7 Proc. *Sm.*

M. Bielefeldt [6]) mischt zur *Herstellung von Sprengstoffen* Chlorschwefel mit Nitrokörpern, wie Nitroglycerin, Nitrobenzol, Nitrocellulose, Nitronaphtalin, Nitronaphtol, Nitromelasse, Nitrozucker, Nitrotoluol, Nitrophenole. Bei zu grofser Reactionswärme wird gekühlt; auch können Verdünnungsmittel, wie Aether, Alkohol, Essigäther, Benzin und dergleichen Verwendung finden. Als Flüssigkeit, in welcher die zu gelatinirenden Substanzen suspendirt werden, lassen sich ferner trocknende oder nicht trocknende Oele, Harzöle etc. benutzen; ebenso ist der Zusatz eines Harzes förder-

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 1, 369—370; G. Masson, Paris 1896. — [2]) Monit. scientif. 11, 18—36, 199—214; vgl. u. A. auch diesen JB., S. 1064 (Guttmann). — [3]) Monit. scientif. 11, 103, Pat. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 195, Pat. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 572; D. R.-P. Nr. 93351.

lich. Die resultirende, sehr schnell erstarrende, nach Bedürfnifs bis hornartig harte Gelatine wird in bekannter Weise in Form von Körnern, Blättchen, Schnüren, Stäbchen u. s. f. gebracht. Durch Vermischen mit Sauerstoff und Kohlenstoffträgern ergeben sich äufserst brisante Sprengmittel, welche mit Sprenggelatine und dem Gelatinedynamit Aehnlichkeit aufweisen. *Sm.*

Geserich [1]) machte ferner die *Herstellung neuer Sprengstoffe* zum Gegenstand seiner Untersuchungen. Z. B. werden 0,5 Nitronaphtalin vom Schmelzpunkt 61°, 7,5 m-Dinitrobenzol, 2,3 Chlornaphtalin, 1 Schiefswolle und 88,65 Ammonnitrat mit einander vermischt, und zwar die beiden ersten bei 35°, worauf man das chlorirte Naphtalin, hernach die Schiefswolle und schliefslich das Ammonnitrat zugiebt. Der so dargestellte Sprengstoff entzündet sich leicht mit Zünder Nr. 3. *Sm.*

W. Greaves und E. M. Hann [2]) stellen einen *Explosivstoff* dar durch Vermischen von Ammoniumoxalat oder eines anderen passenden Oxalats mit einem dynamitartigen Sprengstoff, um dadurch zu einem gefahrlosen Endproducte zu gelangen. *Sm.*

Versuchsresultate mit Sprengstoffen [3]). — Am besten bewährte sich in Schalke Kohlencarbonit von Schlebusch, der selbst bei 7,3 Proc. Gasgehalt der Luft und mit 600 g Ladung keine Entzündung bewirkte. Fast ebenso sicher, aber bedeutend stärker ist Dahmenit A. Explosionen mit kleineren als den sonstigen Ladungen rufen paraffinirte Patronenhülsen bei den meisten Sprengstoffen, die untersucht wurden, hervor. Eine Ausnahme wurde bei Dahmenit A und Progressit beobachtet.

	a	*b*	*a*	*c*	*a*	*d*
Gelatinedynamit	75	2,25 Proc.	50	6,2 Proc.	45	6,5 Proc.
Guhrdynamit	75	„	58	6,5 „	30	6,8 „
Gesteincarbonit	111	„	81	7,0 „	—	— „
Securit	50	„	150	6,4 „	—	— „
Roburit	152	„	154	6,1 „	130	5,8 „
Wetterdynamit	200	„	68	6,3 „	51	6,6 „
Westfalit	300	„	251	7,0 „	250	6,3 „
Dahmenit	500	„	251	7,1 „	250	6,3 „
Progressit	—	„	550	6,75 „	560	7,25 „

a = Ladung in Gramm; *b* = Gehalt an CH_4; *c* = Gasgehalt ohne Staub; *d* = Gasgehalt mit Staub.

[1]) Chemikerzeit. 21, 449. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 19, 641; D. R.-P. Nr. 93228; Monit. scientif. 11, 103, Pat. — [3]) Rev. univers.; Berg- u. Hüttenm. Zeitg.; Ref.: Dingl. pol. J. 300, 240.

Der Versuchsleiter Winkhaus hat vorstehende Tabelle zusammengestellt, welche die Minimalmengen von Sprengstoff angiebt, die eine Entzündung hervorrufen. *Ps.*

L. Roux[1]) gewinnt *Sprengstoffe aus Trinitrokresolammonium und Ammoniumnitrat* unter Beimischung anderer Nitrate, resp. Kaliumchromat, reinen oder gelatinirten Nitroglycerins, welche Sprengstoffe *„Belterine"* genannt werden. Man vermischt z. B. 4,5 bis 22 Proc. des Trinitrokresolammoniums mit 95,5 bis 78 Proc. Ammonnitrat, durchtränkt das Gemisch mit 5 proc. Lösung von Kaliumchlorat, trocknet und giefst in Patronen. Oder man durchtränkt jenes Gemisch statt mit Kaliumchlorat mit ca. 10 Proc. Nitroglycerin, das 1 Proc. Nitrocellulose enthält. Diese Sprengstoffe können durch Zünder mit 1 bis 1,5 g Fulminat entzündet werden. *Sm.*

Oscar Guttmann[2]) hielt einen Vortrag über *die chemische Stabilität von Nitrokörper-Explosivstoffen.* — Nachdem die verschiedenen Möglichkeiten des Eintrittes der Zersetzung von Nitrokörpern von allgemeinen Gesichtspunkten aus besprochen waren, wurde speciell erwähnt, dafs eine geringe Verunreinigung eines Sprengstoffes durch Bleischwamm, herrührend von den gebräuchlichen Bleiapparaten, die bekannte „Wärmeprobe" ungünstig beeinflufst, oder, wie der Autor sich ausdrückt, „verschleiert". Auch der Sodaschlamm, der sich bei der Reinigung von Nitroglycerin bildet, vermag dieselbe Erscheinung hervorzurufen. Aus der Wärmebeständigkeit einzelner Nitrokörper darf übrigens nicht ohne Weiteres auf die gleiche Beständigkeit eines Gemisches aus denselben Substanzen geschlossen werden, da z. B. bei Sprenggelatine es sehr von der beim Mischen eingehaltenen Temperatur, ferner von der mechanischen Behandlung abhängt, ob das Endproduct die gleiche Beständigkeit zeigt, wie die Componenten. Die mechanischen Operationen, wie Kneten, Pressen zwischen warmen Walzen und dergleichen pflegen die Wärmebeständigkeit herabzusetzen. Aufserdem sind viele der neueren Sprengstoffe recht complicirte Gemische, bei welchen die Wirkung der einzelnen Bestandtheile auf die Wärmebeständigkeit des Productes noch zu wenig untersucht wurden. Unter Anderem zeigte ein Dynamit geringere Beständigkeit, weil die benutzte Kieselguhr aufser Spuren von Eisen und verkohlten organischen Bestandtheilen (vom

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 5, 1617; D. R.-P. Nr. 90851; Chem. Ind. 20, 559; Engl. Pat. Nr. 4672. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 8, 233—239; Dingl. pol. J. 304, 37—46. — Der Vortrag wurde gehalten am 5. April 1897 vor der „Society of Chemical Industrie" in London.

Rösten) verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Aluminiumsulfat enthielt; selbst kleine Mengen desselben verursachten bei reinem Nitroglycerin Zersetzung unter Entweichen von salpetriger Säure. Sendungen von Gelatinedynamit in die Tropen hielten nach Ankunft am Bestimmungsorte die Wärmeprobe nicht mehr aus, obgleich dieser Dynamit am Orte seiner Erzeugung, selbst nach einjährigem Lagern, die Wärmeprobe richtig bestand. Ein ähnliches Verhalten läfst sich beobachten bei „Gelignit“; letzterer besteht aus einem Gemenge von Sprenggelatine, Kalisalpeter und scharf getrocknetem Holzmehl, dessen beim Trocknen entstandener Essigsäuregehalt [1]) die Wärmeprobe stark beeinflufst. Im Falle der rauchlosen Pulver, die stets geringe Mengen der zu ihrer Darstellung verwendeten Gelatinirungsmittel — Essigäther, Aceton, Oele, Vaseline, Anilin etc. — zurückhalten, bewirken gerade diese wenigen Verunreinigungen ein „Verschleiern“ der Wärmeprobe. Aus dem Gesagten ergiebt sich, „*dafs die Jodkaliumwärmeprobe, wie sie gegenwärtig vorgeschrieben ist, für die meisten rauchlosen Pulver und auch für manche Sprengstoffe nicht angewandt werden kann*“, indem das Jod, welches in Freiheit gesetzt werden soll, von einigen in den Explosivstoffen enthaltenen Bestandtheilen angegriffen wird. Guttmann [2]) suchte daher nach einem Ersatz für die Jodkaliumprobe. Er ersetzte in der alten Wärmeprobe das Jodkalium durch Diphenylamin, welche Substanz bekanntlich in Schwefelsäurelösung durch salpetrige Säure blau gefärbt wird. Zu dem Zwecke löst man 0,1 g krystallisirtes Diphenylamin in 40 ccm Wasser, dem 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zugefügt wurden, bei einer Temperatur von 50 bis 55°; nach dem Abkühlen setzt man 50 ccm doppelt destillirtes Glycerin hinzu; die Mischung ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Mit dieser Diphenylaminlösung wird die Wärmeprobe wie bisher ausgeführt, und es erscheint an Stelle des braunen Streifens nach einer bestimmten Erhitzungsdauer bei 70 oder 80° plötzlich ein dunkelblauer Streifen an der Trennungsstelle vom feuchten und trockenen Theile des mit der Lösung zur Hälfte durchtränkten Filtrirpapieres. — Die weiteren Ausführungen, die sich mit Wärmeproben verschiedener rauchloser Pulver und der Aufstellung von Curven bezüglich des Zusammenhanges zwischen Erhitzungsgrad und Erhitzungsdauer

---

[1]) Zugleich mit der Essigsäure bilden sich beim schwachen Rösten des Holzes gewisse Antheile von Methylalkohol, welche ebenfalls die zersetzende Einwirkung event. vorhandener Alkalicarbonate auf die Sprengstoffe befördern. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 9, 265—271; Dingl. pol. J. **304**, l. c.

bis zum Eintritt der Diphenylaminreaction beschäftigen, mögen im Original nachgelesen werden. *Sm.*

Angelo Angeli [1]) schrieb *über einige explosive Gemische*. Die Thatsache, dafs Gemische verbrennlicher Körper oder von Substanzen, wie *Sulfocyanide* und dergleichen, mit *Nitrit* stärker explodiren, als im Gemisch mit *Nitrat*, führt zu der Annahme, dafs die Ursache dieser Erscheinung in *geringerem* Sauerstoffgehalte liegt, somit bei der Explosion von Nitritgemischen auch mehr Stickstoff in Freiheit gesetzt wird, als bei jener von Nitratgemischen. Diesen Schlufs prüfte Angeli an der Hand des von ihm entdeckten *Natriumsalzes des Nitrohydroxylamins*, $N_2O_3Na_2$: — der resp. Sauerstoffgehalt der drei Salze: NO_3Na, NO_2Na, $N_2O_3Na_2$ verhält sich wie 6:4:3. In der That sind explosive Gemische mit letzterem Salz viel kräftiger, als solche mit Nitraten oder Nitriten. Die Mischung mit Schwefel und Kohle verbrennt viel schneller als körniges, schwarzes Jagdpulver. Die Mischung mit rothem Phosphor explodirt durch Schlag mit grofser Heftigkeit, was bei den entsprechenden Gemischen mit Nitraten oder Nitriten nicht der Fall ist. Einer praktischen Verwendung des Natriumsalzes des Nitrohydroxylamins steht jedoch dessen Hygroskopicität entgegen. *Sm.*

Kohlenwasserstoffe.

Lodin. Ueber die Entwickelung brennbarer Gase in Metallgruben, namentlich in der Grube von Pontpéau [2]). — Die aus der Grube Pontpéau (Bretagne) ausströmenden brennbaren Gase entstammen, wie Verfasser zeigt, dem Bleiglanz, Blende, Pyrit und Quarz führenden Gange, und nicht dem Grubenholz, und zwar der Gangmasse selbst und nicht dem Thon, der das Hangende des Ganges bildet. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die von Chlornatrium- (5 Proc.), Chlorcalcium-, Chlormagnesium- und Chlorzink- (0,0452 Proc.) haltigem Wasser begleitet sind, ist nach dem Verfasser mit der Gangbildung gleichartig erfolgt, und zwar in der Weise, dafs die aus der ehemaligen, jetzt verschwundenen Carbonbedeckung der Betragne stammenden organischen Stoffe sich mit Sulfaten und Sulfiden und Kohlenwasserstoffen umgesetzt haben. In concentrirten Lösungen lösen Schwefelwasserstoff und Sulfide verschiedene Metalle auf, bei einer Verdünnung setzen sie

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 893. — [2]) Ann. Min. 1895, S. 46—105; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 206—207.

sie wieder als Sulfide ab. Ein ähnliches Beispiel für die Reduction von Sulfaten durch organische Stoffe bietet das Auftreten von Schwefelwasserstoff am Boden des Schwarzen Meeres. *Br.*

Richard Kiesling. Untersuchung von Roherdölen verschiedener Herkunft [1]). — Proben von 20 verschiedenen Roherdölen, welche der Sammlung des Bremer Handelsmuseums entstammen, wurden einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, bei welcher specifisches Gewicht, Siedepunkt u. s. w. bestimmt wurden. Auch der Schwefelgehalt von einigen dieser Oele wurde in der vom Verfasser beschriebenen Weise bestimmt und gefunden, daſs durch die übliche Schwefelsäurewäsche der Schwefelgehalt dieser Erdöle um etwa 60 bis 70 Proc. vermindert wurde. Erdöl von Indiana enthielt 0,3619 Proc. S, nach einmaliger Behandlung mit Schwefelsäure 0,1611 Proc. und nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure 0,1435 Proc. S. *H.*

Charles F. Mabéry. On the composition of the Ohio and Canadia sulphur petroleums [2]). — Der Verfasser theilt seine ausführlichen Untersuchungen über die schwefelhaltigen amerikanischen Erdöle von Ohio und Canada mit: Das erstere ist schwerer als das pennsylvanische und leichter als das russische, und ist diesem letzteren im Allgemeinen ähnlich. Der Schwefel ist hauptsächlich in den höher siedenden Fractionen enthalten, Paraffine (in geringer Menge) in den bis 150° siedenden Antheilen; scheinbar sind zwei isomere Reihen von Grenzkohlenwasserstoffen im Oel enthalten. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde Benzol, Toluol, meta- und para-Xylol isolirt, von Derivaten des vollständig hydrirten Sechsringes Hexahydroisoxylol; wahrscheinlich sind noch höhere Glieder dieser Reihe vorhanden; die Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe ($C_n H_{2n}$) ist durch Bildung charakteristischer Nitroproducte und Bromabsorption wahrscheinlich gemacht worden; Versuche, einzelne von den Kohlenwasserstoffen zu identificiren, werden vom Verfasser in Aussicht gestellt. Das canadische Petroleum, welches im Allgemeinen dem russischen ähnlicher als dem von Ohio ist, wurde in ähnlicher Weise, wie das von Ohio, untersucht; zu unterscheiden ist canadisches Petroleum von Oil Springs — mit geringerer Dichte, geringerem Schwefelgehalt und gröſserer Absorptionsfähigkeit für Brom — und Petroleum von Petrolia. Letzteres enthält in den bis 150° siedenden Antheilen hauptsächlich Paraffine. Von aro-

[1]) Chemikerzeit. 20, 369. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 713—748 und 18, 43—79.

matischen und hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen sind dieselben wie im Ohioöl enthalten; auch die Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe wurde in derselben Weise nachgewiesen. Neben Schwefel ist im canadischen Oel noch Stickstoff enthalten. Sowohl das Oel von Ohio, wie auch das canadische, die beide im Kalk auftreten, scheinen thierischen Ursprungs zu sein, und zwar scheint die Bildung des Oels bei gewöhnlicher Temperatur (unter hohem Druck) stattgefunden zu haben, da der Kalk keine Spuren der Einwirkung von höheren Temperaturen trägt. *Br.*

Charles F. Mabéry and Orton C. Dunn. Investigations on american Petroleum. Chemistry of the Berea grit Petroleum [1]. — Verfasser untersuchten das aus dem Berea grit gewonnene Rohpetroleum und stellten zunächst fest, dafs die Dichte des Oels mit der Tiefe der Quelle nicht abnimmt, wie Engler beim Elsässer Petroleum gefunden hatte; dagegen nimmt der Stickstoffgehalt mit der Tiefe zu. Durch fractionirte Destillationen wurden einige constant siedende Fractionen isolirt: bei 162 bis 163° bestehend aus Mesitylen (welches durch Ueberführung in Mesitylenschwefelsäure nachgewiesen wurde), und einem Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ (spec. Gew. 0,7475); bei 174 bis 175°, der Analyse nach $C_{10}H_{22}$ (spec. Gew. von 0,7509 bis 0,7607, enthält kleine Mengen Cumol), bei 195° (vom spec. Gew. 0,7615 bis 0,7696) annähernd nach $C_{11}H_{24}$ zusammengesetzt, und endlich bei 215° vom spec. Gew. 0,7746 und der Zusammensetzung $C_{12}H_{26}$. Die genaue Untersuchung der einzelnen Fractionen behält sich der Verfasser vor. *Br.*

Sydney Young und G. L. Thomas [2] berichteten über einige *Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Petroleum.* Sogenanntes Pentan (Merck) aus amerikanischem Petroleum besteht aus verschiedenen Butanen, Pentanen und Hexanen nebst etwas Benzol und Hexanaphten. Es gelang, durch einen besonderen Destillationsapparat n-Pentan und Isopentan zu isoliren. *n-Pentan* siedet bei 36,3° und besitzt das spec. Gew. 0,64539 bei 0°; *Isopentan* siedet bei 27,95° und hat das spec. Gew. 0,63930. *Cr.*

J. R. Michler [3] berichtete über die *Raffinirung der Mineralöle mit Wasserglas.* Beim Abkühlen der Spindel- und Cylinderöle in den Klärbassins auf 20 bis 30° scheidet sich das Wasser ab; dann wird in die im Säurebottich befindlichen Oele Luft eingeblasen und 66 Proc. haltige Schwefelsäure zugefügt, wobei gewisse

[1] Amer. Chem. J. 18, 215—236. — [2] Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 176, S. 58; Chem. Centr. 68, I, 801. — [3] Chemikerzeit. 21, 853.

Bestandtheile gelöst und andere oxydirt werden; die im Oel gelöst bleibenden Oxydationsproducte werden durch den Laugungsprocefs entfernt; bei diesem Procefs wendet man mit Vortheil Wasserglas als Neutralisationsmittel an, welches die Klärung nicht verhindert; man kann dann bei schweren Oelen mit einem geringen Procentsatz Schwefelsäure arbeiten; die dabei erhaltenen dunkeln Oele werden durch die entfärbende Eigenschaft der ausgeschiedenen Kieselsäure in helle Oele verwandelt; diese Säure bewirkt auch, dafs die Emulsion sich sehr rasch absetzt. *Cr.*

Ein Verfahren und Apparat zur *Reinigung von Erd-, Schweeltheer- und Steinkohlentheerölen* bezw. Destillaten derselben mittelst rauchender Schwefelsäure wurde von Badischer Anilin- und Sodafabrik patentirt [1]). Die verharzende Wirkung des bei der Reinigung beizumengenden Oels wird dadurch beseitigt, dafs die rauchende Schwefelsäure zwischen die Berührungsflächen zweier gleichgerichteter und einander durchdringender Oelströme oder eines Stromes von Oel und eines solchen von Luft oder Gasen von verschiedener Geschwindigkeit einfliefst, wobei dieselbe mitgerissen und zwischen jenen Strömen zerrieben wird, um dann in fein vertheiltem Zustande der Hauptmenge des zu raffinirenden Oels beigemischt zu werden. *Cr.*

Zur *weiteren Reinigung derselben Oele* patentirte dieselbe Fabrik ein Verfahren [2]). — Bei der Reinigung mit rauchender Schwefelsäure werden namentlich die Schweröle und gekrackte Oele dunkel gefärbt und übelriechend; um die Producte, welche diese Uebelstände veranlassen, zu entfernen, werden die mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelten Destillate nach dem Ablassen der mechanisch ausgeschiedenen Harze mit einem kleinen Procentsatze gewöhnlicher Schwefelsäure behandelt und erst dann mit Wasser und Alkalien gewaschen. *Cr.*

F. C. Thiele. Ueber Lima-Ohio-Petroleum [3]). — Das von Frasch zur Entschwefelung von Lima-Ohio-Erdöl eingeführte Verfahren besitzt „keineswegs die Vollkommenheit, die ihm von verschiedenen Autoren angedichtet worden ist“. *H.*

Walther Heinrici. Ueber Entschwefelungsversuche von Mineralölen [4]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Angaben von Fr. Heusler [5]) über sein Verfahren zur Entschwefelung von Solarölen mittelst Aluminiumchlorid. 5 Proc. Aluminiumchlorid mindern den Schwefel erst auf 0,274 Proc. herab. Eine Behand-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 92018. — [2]) D. R.-P. Nr. 93702. — [3]) Chemikerzeit. 20, 515. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 8—10. — [5]) D. R.-Pat. Nr. 83494.

lung erst mit 15 Proc. und dann noch zweimal mit 5 Proc. Aluminiumchlorid löste auch noch 0,0085 Proc. zu Schwefel zurück. Die sogenannten Schmieröle Heusler's sind ganz unbrauchbar, da sie nur eine Viscosität von 4,5 zeigen. Dieselben Resultate lassen sich auch durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten, doch muſs dann die Concentration derselben so groſs sein, daſs das Verfahren ebenso unrentabel, wie das Verfahren mit Aluminiumchlorid ist. Auch ist nur ein Verfahren brauchbar, welches den Schwefel völlig entfernt. *v. Lb.*

K. W. Charitschkoff. Zur Chemie der naphtabildenden Processe [1]). — Verfasser schlägt vor, je nach dem Paraffingehalte folgende zwei Naphtavorkommen in Südruſsland zu unterscheiden: 1. Paraffinhaltige (4 bis 5 Proc.) Naphta (Vorkommen des transcaspischen Beckens). Sie besitzt die chemischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Destillationsrückstand ist von vaselinartiger Beschaffenheit. Die Fraction von 270 bis 310° besitzt ein specifisches Gewicht nicht über 0,825. 2. Vollkommen oder verhältniſsmäſsig paraffinfreie Naphta (Vorkommen des ciscaspischen Beckens), deren Fraction von 270 bis 310° ein spec. Gew. = 0,860 besitzt. Je nach dem Destillationsrückstande sind hier noch zwei Typen zu unterscheiden: A. Mit theerigem Rückstande vom spec. Gew. über 0,94 (Typus des Vorkommens von Grosny). B. Mit öligem Rückstande vom specifischen Gewicht nicht über 0,910 (Typus des Bakuöls). Der Paraffingehalt des Erdöls ist demnach charakteristisch für seine Herkunft. Die Thatsache, daſs im Gebiet des paraffinfreien Erdöls Ozokeritlager fast ganz fehlen, sich aber im Gebiet des paraffinhaltigen Oels vorfinden, scheint dafür zu sprechen, daſs nicht das Erdöl aus dem (aus Thierfett entstandenen) Ozokerit, sondern umgekehrt Ozokerit aus dem Erdöl — durch dessen Verdunsten und gleichzeitige Oxydation — gebildet worden ist. Erdöl wäre demnach auf synthetischem, nicht analytischem Wege entstanden. Was die Herkunft des Erdöls anbelangt, so hält der Verfasser die Annahme seiner animalischen Abkunft für nicht richtig: weder die Arbeiten von Engler, noch die Versuche Singer's, Diekhoff's und Albrecht's seien beweiskräftig; vielmehr sei es wahrscheinlich, daſs sowohl das Erdöl der Erde, wie auch anderer Weltkörper (wo es durch die Spectralanalyse wie auch durch Befunde in Meteoriten nachgewiesen worden ist) rein anorganischen Ur-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 151—171; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 213—214.

sprungs sei, und zwar seine Entstehung der Zersetzung von Metallcarbiden verdanke. Diese Zersetzung wurde vom Verfasser am Eisencarbid untersucht, und zwar wandte er nicht, wie das bei bisherigen Versuchen der Fall war, destillirtes Wasser, sondern Salzlösungen als zersetzendes Agens an. Auf graues Gufseisen (mit 3,06 Proc. Kohlenstoff) liefs er 10 proc. Lösungen von Chlormagnesium, Magnesiumsulfat und Chlornatrium theils für sich, theils nach vorhergehender Sättigung mit Kohlensäure einwirken. Die bei der Reaction entstehenden Kohlenwasserstoffe lösten sich beim Durchsaugen in concentrirter Schwefelsäure zum gröfsten Theile auf und bildeten bei längerem Stehen und nachfolgender Verdünnung das charakteristische Pech und die aufschwimmenden Oeltropfen, wie man sie bei der Zersetzung von Gufseisen mit Säuren bekommt. Auch in der Natur, meint der Verfasser, sei das Erdöl durch Einwirkung von Salzlösungen unter Druck auf Metallcarbide entstanden; zur Stütze dieser Behauptung theilt er die Analysen einiger das Erdöl begleitender Wasservorkommen mit, die in ihrer Zusammensetzung in der That mit dem bei den Versuchen erhaltenen Wasser ziemlich übereinstimmen. *Br.*

K. W. Charitschkoff. Kann das Vorkommen von Stickstoff im Erdöl als unumstöfslicher Beweis für dessen Abstammung aus organischen Stoffen dienen [1])? — Die Frage ist zu verneinen, da Stickstoff nicht in allen Naphtasorten hat nachgewiesen werden können. Selbst wenn letzteres auch der Fall sein sollte, so würde hierdurch die obige Antwort nicht geändert, denn es ist erwiesen, dafs Stickstoff sich mit den verschiedensten Stoffen direct verbinden kann und bei allen Verbrennungsprocessen, welche sich zwischen Sauerstoff und oxydirbaren Körpern bei Gegenwart von Stickstoff abspielen, die Verbrennungsproducte stets stickstoffhaltig sind. In der Naphta können sich solche kleine Stickstoffmengen als Resultat einer Nebenreaction im anorganischen Naphtabildungsprocefs finden, wenn sich unter den auf einander einwirkenden Körpern freier oder im Meerwasser gelöster Stickstoff findet. *Hf.*

Carl Ochsenius. Steinölbildung [2]). — Verfasser betont die wichtige Rolle, die die Mutterlaugensalze bei der Petroleumbildung spielen, trotz der Versuche von Engler, nach welchen thierische Substanzen auch bei Abwesenheit von Salzen bei der Destillation unter Druck ein dem Petroleum ähnliches Product liefern. Die in abgeschlossene Buchten eindringenden Salzlaugen vernichten

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 289—290; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 137. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 201—203.

nicht nur das organische Leben und liefern dadurch das für die Petroleumbildung nöthige Material, sondern es gehen auch bei Anwesenheit von Salzen thierische Stoffe bei niedrigeren Drucken und Temperaturen in Kohlenwasserstoffe über, als wenn man sie für sich destillirt; die bei der Verwesung thierischer Organismen gebildete Kohlensäure und Ammoniak werden vom Chlornatrium der Laugen unter Bildung von Chlorammonium und Natriumcarbonat gebunden; schliefslich werden die durch Destillation unter Druck entstehenden Kohlenwasserstoffe erst durch die Mutterlaugensalze in eigentliches Petroleum übergeführt. Verfasser führt die Versuche von Heusler an, dem es gelang, diese Ueberführung mit Hülfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu bewerkstelligen, und erwähnt, dafs im Begleitwasser des Petroleums von Peine sich Aluminiumchlorid hat nachweisen lassen; es ist seiner Ansicht nach möglich, dafs das Aluminiumchlorid durch die wasserentziehende Wirkung der Mutterlaugensalze sich zuerst im wasserfreien Zustande abgeschieden und dann dieselbe Rolle, wie in den Versuchen von Heusler, gespielt hat. *Br.*

C. Engler[1]) lieferte Beiträge zur Frage der *Entstehung des Erdöls* und untersuchte die *Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.* Dafs auch beim Erhitzen pflanzlicher Oele ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht, ebenso wie durch Destillation von Thran, ist selbstverständlich, da auch Pflanzenöle Glyceride der Fettsäuren enthalten. Der Schwerpunkt des Beweises für die Bildung des Erdöls aus thierischen Resten liegt weniger auf chemischem als auf geologischem Gebiete; die Bildung kleiner Mengen Petroleum da und dort unter besonderen Bedingungen aus pflanzlichen Resten oder auch aus Metallcarbiden ist nicht ausgeschlossen; in den Hauptlagerstätten ist das Petroleum aber aller Wahrscheinlichkeit nach aus thierischen Resten gebildet; dafür sprechen überwiegende Gründe geologischer Natur sowohl als zahlreiche experimentelle Beobachtungen. Dafs die Schmieröle aus den bei der Destillation entstandenen leichteren Aethylen-Kohlenwasserstoffen ohne Mitwirkung von Aluminiumchlorid oder anderen Salzen entstehen können, wurde durch Versuche bewiesen; eine Polymerisirung tritt von selbst ein; so stieg das specifische Gewicht eines Destillats eines hochsiedenden Petroleums von Java bei längerem Stehen im verschlossenen Gefäfs von 0,8799 auf 0,8917; Aehnliches wurde mit Destillaten aus anderen Petroleumsorten, aus Steinkohlentheer und Braunkohlentheer beobachtet.

---

[1]) Ber. 30, 2358—2365.

Druckdestillate aus Fischthran zeigten in neun Jahren eine Zunahme des specifischen Gewichtes von 0,8105 auf 0,8221 bis 0,8295; in 30 Tagen stieg das specifische Gewicht eines Druckdestillates von Fischthran (Fraction 50 bis 200°) von 0,7841 auf 0,7863 und einer anderen Fraction (200 bis 325°) von 0,8531 auf 0,8550. Diese Zunahmen sind ohne Zweifel auf Polymerisationen zurückzuführen. — Die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums haben sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit seit ihrer Entstehung einfach von selbst polymerisirt und in Schmieröle verwandelt. Der Chemismus der Petroleumbildung läfst sich folgendermafsen kurz zusammenfassen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulnifs und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung des Fettes in Protopetroleum durch Druck (und Wärme) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe in specifisch schwerere Schmieröle. *Cr.*

C. Engler u. Th. Lehmann[1]) berichteten über die *Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.* Die durch Druckdestillation von Thran erhaltenen Fractionen wurden mit wasserfreiem Aether oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, stark abgekühlt und mit Lösungen von Brom in Aether oder Schwefelkohlenstoff versetzt, bis kein Brom mehr addirt wurde; überschüssiges Brom liefs sich leicht durch einen Luftstrom entfernen, worauf das Ganze mit Wasserdampf destillirt wurde; nach Uebertreiben der leichteren Theile wurden die schweren Bromide getrennt aufgefangen; diese wurden wieder gereinigt und fractionirt, die Fraction 50 bis 60° entsprach ziemlich genau einem Hexylenbromid, die Fraction 70 bis 80° einem Heptylenbromid. Die Naphtene wurden durch Analysiren der von Olefinen befreiten Druckdestillate nachgewiesen; der Kohlenstoffgehalt war immer höher, der Wasserstoffgehalt niedriger als der der reinen Paraffine von gleichem Siedepunkte; dies deutet auf die Anwesenheit der Naphtene. Benzolkohlenwasserstoffe wurden mit Sicherheit in dem Druckdestillate des Thrans durch Nitriren und Reduction der Nitroverbindungen nachgewiesen: so wurden Benzol, Toluol, m-Xylol und wahrscheinlich Mesitylen und Pseudocumol nachgewiesen. *Cr.*

C. Engler[2]) untersuchte die *Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mäfsige Hitze.* Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Ausgangsmaterialien ausgeführt, indem zu-

[1]) Ber. 30, 2365—2368. — [2]) Daselbst, S. 2908—2920.

nächst die Zersetzungsöle, welche beim bloſsen Kochen der hochsiedenden Petroleumöle entstehen, zweitens die beim schwachen Ueberhitzen der Schweröle (Crackingproceſs) gebildeten leichten Zersetzungsöle und endlich die bei der Ueberdruckdestillation schwerer Mineralöle erhaltenen leichten Oele untersucht wurden. Die Zersetzung der Oele beginnt schon mit der Siedetemperatur der bei ca. 200° oder wenig darüber siedenden Theile, wobei wohl auch Isomerisationen, in der Hauptsache aber Spaltung eintritt; aus den bei 200° siedenden Oelen werden nur gröſsere Spaltstücke gebildet; mit steigender Temperatur entstehen immer extremere Theile, und es bilden sich einerseits um so leichter flüchtige Spaltstücke, je höher die Siedetemperatur des sich zersetzenden Oels steigt; die Ausscheidung von Gasen beginnt schon bei 300°. Die Zersetzung hochsiedender Mineralöle bei der Destillation und durch Kochen am Rückfluſskühler wurde in Gemeinschaft mit L. Jezioranski untersucht; aus den Versuchen mit den über 200° siedenden Theilen eines galizischen Petroleums ergab es sich, daſs durch die Destillation unter 1 Atm. Druck eine sehr starke, durch Destillation im Vacuum nur eine sehr schwache Verschiebung der Siedepunkte nach unten stattgefunden hat; die Spaltstücke werden mit steigender Temperatur immer kleiner, während andererseits höher molekulare Reste entstehen. Die bei dieser Zersetzung entstandenen leichter siedenden Oele bestehen zu 41 bis 43 Proc. aus ungesättigten, zu 57 bis 60 Proc. aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Naphtenen. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt mit steigender Siedetemperatur zu; die Rückstände von dieser Destillation sind sehr hochmolekular und wasserstoffarm. — Gröſsere Mengen von Zersetzungsölen wurden durch Kochen von gröſseren Partien schwer siedendem Erdöl aus Java in mehreren Tagen am aufrechten Kühler und Abdestillation der Zersetzungsproducte erhalten; auch diese Producte wurden untersucht. — Die Zersetzungsöle vom Crackingproceſs wurden in Gemeinschaft mit H. Grüning untersucht; durch diesen Proceſs wurden schwarze, meist über 300° siedende Mineralöle dadurch theilweise in leichtere, für Brennpetroleum verwendbare Oele übergeführt, daſs man sie einer mäſsigen Ueberhitzung aussetzt. Das rohe Crackingöl zeigte bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,8769 und war ziemlich dünnflüssig; in diesem Oele wurden nachgewiesen: Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Dekylen; Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol; Hexan, Heptan, Nonan und Dekan; endlich die Naphtene von Hexanaphten bis Undekanaphten incl. In Gemeinschaft mit C. Schneider wurden

die Zersetzungsöle der Destillation schwerer Mineralöle unter Ueberdruck untersucht. Das nach Krey's Verfahren (D. R.-P. Nr. 37728) aus Braunkohlenölen durch Destillation unter circa 6 Atm. erhaltene Brennöl hatte das spec. Gew. 0,8301 und enthielt von normalen Paraffinen Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan; wahrscheinlich sind auch secundäre und tertiäre Paraffine vorhanden; von Olefinen wurden Amylen, Hexylen und Heptylen gefunden; aufserdem waren Benzol, Mesitylen, Pseudocumol und wahrscheinlich Naphtene vorhanden. *Cr.*

R. Zaloziecki[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *chemischen Verhaltens der Erdöle*, besonders die Veränderungen, welche diese Oele durch Wärme und Druck erleiden. Schon durch Destillation und durch Erhitzen im Rohr unter Druck treten Aenderungen ein, welche sich durch das Verhalten des Erdöles gegen concentrirte Schwefelsäure nachweisen lassen, indem die bei ca. 300° destillirten Oele eine Abnahme der durch diese Säure absorbirbaren Bestandtheile zeigen, obwohl man dabei eine Vermehrung dieser Bestandtheile erwarten sollte; dies tritt auch zunächst ein, dann werden aber gewisse Kohlenwasserstoffe durch die Wärme polymerisirt, wodurch sie in Schwefelsäure unlöslicher werden. Durch Erhitzen der Erdöle in zugeschmolzener Röhre auf 200 bis 250° nehmen fast immer die in Schwefelsäure löslichen Bestandtheile zu, indem intramolekulare Umlagerungen und Isomerisationen eintreten; die nicht zur Paraffinreihe gehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffe (Naphtene) gehen dabei in ungesättigte (Olefine) über. *Cr.*

Samuel P. Sadtler. Durch trockene Destillation von Leinöl erhaltene Resultate[2]). — Durch Destillation von Leinöl unter Druck erhält man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, ähnlich wie es Engler bei der Druckdestillation von Thran gewonnen hat. *H.*

F. Haber. Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe[3]). — Aus Versuchen mit Hexan, Trimethyläthylen, Acetylen und Benzol werden unter Berücksichtigung der Resultate anderer Experimentatoren die folgenden Sätze abgeleitet: Wenn aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Molekül wenige Secunden auf 600 bis 800° erhitzt werden, so spalten sie sich in kleinere Moleküle, wobei weder freier Wasserstoff noch reiner Kohlenstoff gebildet wird. Es verschiebt sich vielmehr ein Wasserstoffatom von seiner Bindungs-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 619—623. — [2]) Deutsch-amerik. Apoth.-Zeitg. 10, 96; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 53. — [3]) Ber. 29, 2691.

stelle zum benachbarten Kohlenstoffatom, während die Bindung dieser zwei Kohlenstoffatome gelöst wird. So liefert Hexan Amylen und Methan. — Während in der aromatischen Reihe die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gegen Hitze fester ist, als die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung, ist in der aliphatischen Reihe das Umgekehrte der Fall. Benzol zerfällt viel schwerer durch Hitze als Hexan und liefert Diphenyl und Wasserstoff. — Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit einem und zwei Kohlenstoffatomen stellt einen Specialfall der aliphatischen Kohlenwasserstoffe dar, weil ein Zerfall in kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle ohne Freiwerden von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht möglich ist. — Aehnliche Verhältnisse sind bei früheren Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen gefunden worden, doch scheint dabei mehr die Tendenz vorzuherrschen, Spaltstücke von annähernd gleicher Gröſse zu liefern. — Neben den oben besprochenen Spaltungen verläuft beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe eine andere Reihe von Reactionen, die die Bildung von Theer und Koks veranlassen. Die gröſseren ungesättigten Spaltstücke polymerisiren sich unter Bildung complexerer Substanzen. Ein höherer ungesättigter Kohlenwasserstoff kann, je nach den Bedingungen, erst Condensation und dann Spaltung erfahren oder umgekehrt, bei Kohlenwasserstoffen, bei welchen die Abspaltung eines Endgliedes einen sehr instabilen Rest hinterläſst, wird die Absprengung mit der Vereinigung der Reste in eine Reaction zusammenlaufen. So sollte Trimethyläthylen seiner Constitution nach Methan bilden können, hingegen ohne tiefgreifende Veränderungen im Kohlenstoffgerüst kein Aethylen. Thatsächlich entsteht aber viel von letzterem Gase. — Aus den ungesättigten Resten können auch ringförmige Gebilde (Trimethylen, Tetramethylen etc.) entstehen. Für die gasanalytische Bestimmung dieser Ringkohlenwasserstoffe neben den Paraffinen wird folgender Weg angegeben. Wenn durch Behandeln mit Kalilauge, Pyrogallol, Bromwasser und Kupferchlorür alle absorbirbaren Gasbestandtheile entzogen und Benzol und Homologe nicht anwesend sind, können nur noch Paraffin und gesättigte Ringkohlenwasserstoffe vorhanden sein. Bezeichnet man mit V_0 den zur Verbrennung benöthigten Sauerstoff, mit C die Volumcontraction und mit K die gebildete Kohlensäure, so muſs bei Anwesenheit reiner Paraffine die Beziehung bestehen $3\,V_0 = C + 4\,K$. Sind aber Ringkohlenwasserstoffe beigemengt, so besteht die Ungleichung $3\,V_0 > C + 4\,K$. — Beim Erhitzen auf 900 bis 1000° gelingt es nicht mehr, die erste Stufe der Reaction festzuhalten; die Condensationsproducte spalten von

Neuem Endglieder ab und liefern auf der anderen Seite weitere complexe Condensate; es entstehen Koks und Theer. Ringförmige Kohlenwasserstoffe finden sich nicht mehr vor, von Paraffinen tritt nur Methan, von Olefinen nur Aethylen auf. Gleichzeitig wird bei dieser Temperatur die Kohlenstoff-Wasserstoffbildung instabil, freier Wasserstoff tritt auf. — Ob der Wasserstoff sich an andere Moleküle anlagern kann, ist ungewifs. Aethylen und Wasserstoff geben kein Aethan; ob Acetylen und Wasserstoff Aethylen geben können, steht dahin. Bei 800° wurde aus Acetylen nur ganz wenig Aethylen neben viel Wasserstoff erhalten. — Ein unmittelbarer Uebergang von Hexan in Benzol findet nicht statt. Man findet sowohl bei 600°, wie bei 1000° etwas Benzol, aber aus Trimethyläthylen entsteht eben so viel. Die Benzolbildung kann daher nur auf vorheriger Acetylenbildung und Polymerisirung des letzteren beruhen. — Acetylen tritt bei allen Vergasungen und allen Temperaturen in kleinen Mengen auf. Es ist in concentrirtem Zustande sehr labil; bei 630° polymerisirt es sich energisch, bei 800° spaltet es schon viel Wasserstoff ab. Bei starker Verdünnung ist es hingegen allen anderen Kohlenwasserstoffen an Beständigkeit überlegen. Bei 600 bis 800° ist die Summe von Acetylen und daraus entstandenen aromatischen Verbindungen nur unbedeutend und zwischen 900 und 1000° auch noch so klein, dafs sie gegenüber den Mengen der anderen sich bildenden Körper vernachlässigt werden kann. *H. G.*

R. A. Worstall and A. W. Burwell. Decomposition of Heptane and Octane at high Temperatures [1]). — Heptan und Octan lieferten, auf 900° erhitzt, folgende Zersetzungsproducte:

	Gewichtsproc.
Olefine	26,0
Methan	25,1
Benzol	12,5
Acetylen (und Aethylen)	12,1
Tolul	3
Xylol (120 bis 200°)	3
Aromatische Kohlenwasserstoffe (200 bis 300°)	4,5
„ „ (über 300°)	2,3
Naphtalin	3,6
Anthracen	1,3
Phenanthren	0,1
Chrysen	0,1
Fluoranthen	0,01
Pech	4,1
Wasserstoff	1,4

[1]) Amer. Chem. J. 19, 815—845.

Ammoniak, Stickstoffbasen, Schwefelwasserstoff in geringer Menge. Naphtene, Thiophen, Diphenyl, höhere Homologe des Acetylens und Paraffine (aufser Methan) waren nicht entstanden. 88,5 Proc. der gesammten Zersetzungsproducte bestehen demnach aus Olefinen, Methan, Acetylen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es scheinen also alle Kohlenwasserstoffe unter denselben Temperaturbedingungen dieselben Zersetzungsproducte zu liefern. Wie diese pyrogenen Reactionen vor sich gehen, vermögen die Verfasser nicht zu entscheiden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *Bru.*

Fr. Heusler. Ueber die Zusammensetzung der schottischen Schiefertheeröle, ein Beitrag zur Theorie der Theerbildung [1]. — Der Verfasser spricht die Ansicht aus, dafs die im Theer sich vorfindenden aromatischen Substanzen nur zum Theil durch Polymerisation des Acetylens (welches zunächst bei der Destillation von Kohlen u. s. w. auf pyrogenem Wege gebildet wird) entstanden seien, und dafs sie sich in den zu destillirenden Substanzen (Kohlen, bituminöse Schiefer u. s. w.) schon fertig gebildet vorfinden. Diese Ansicht wird dadurch begründet, dafs, wie vorliegende Untersuchung zeigt, der Vorlauf des Schiefertheers viel weniger aromatische Substanzen enthält, als der Vorlauf des Braunkohlentheers; durch grofse Temperaturverschiedenheiten bei der Bildung des Braunkohlen- und Schiefertheers kann das nicht erklärt werden, da beim Schweelprocefs sowohl der Braunkohlen wie der bituminösen Schiefer eine möglichst niedrige Temperatur eingehalten wird, die Bildung dagegen aromatischer Substanzen aus Fettkohlenwasserstoffen unter Bildung pyrogener Zwischenproducte nach den Untersuchungen Habers (Dieser JB., S. 1075) erst bei hohen Temperaturen erfolgt. Es ist also ein verschiedener Gehalt von Braunkohlen und bituminösen Schiefern an Verbindungen der aromatischen Reihe anzunehmen; damit stimmt auch die Ansicht der Geologen, dafs die bituminösen Schiefer thierischen, die Braunkohlen vegetabilischen Ursprungs seien, und auch einige weitere vom Verfasser ermittelte Verschiedenheiten der Zusammensetzung des Theervorlaufs stützen diese Ansicht: zum Unterschied von den Braunkohlen enthält nämlich der Schiefertheer reichliche Mengen stickstoffhaltiger Körper (Ammoniak, Pyridin- und Pyrrolderivate, Nitrile) und auch Naphtene. Zur Untersuchung gelangte eine zwischen 105 und 170° siedende Fraction des Schiefertheervorlaufs; die Untersuchung erstreckte sich auf den Nachweis der Paraffine, Naphtene, aromatischer Substanzen, ungesättigter Kohlen-

[1] Ber. 30, 2743—2753.

wasserstoffe, Säurenitrile und schwefelhaltiger Verbindungen. Paraffine wurden durch Eintropfen kleiner Mengen des Oels unter guter Kühlung in rauchende Salpetersäure, Naphtene durch successive Behandlung des Oels mit verdünnter, concentrirter und rauchender Schwefesäure bestimmt. Unter der geringen Menge aromatischer Substanzen, deren Anwesenheit nach den üblichen Methoden nachgewiesen wurde, konnten Naphtole nicht entdeckt werden. Die Aethylenverbindungen wurden durch Absorption von Brom, die Säurenitrile durch Ueberführung in die freien Säuren, der Schwefelgehalt des Oels durch Oxydation mit Permanganat nachgewiesen. Folgende Zusammenstellung zeigt den Unterschied in der Zusammensetzung der um 110° siedenden Fractionen des Braunkohlen- (die ersten Zahlen) und des Schiefertheers (die zweiten Zahlen): Paraffin — 16 und 42 Proc., Naphtene — 4 und 10 Proc., aromatische Kohlenwasserstoffe — 45 und 7,3 Proc., Aethylene 31 und 39 Proc. *Br.*

Charles F. Mabéry and J. H. Byerley. The artificial production of asphalt from petroleum [1]). — Bei der Destillation des Petroleums findet bei höherer Temperatur leicht Zersetzung unter Bildung leichter Oele statt; Verfasser zeigen, dafs dieser Zersetzung vorgebeugt werden kann, wenn man in die Destillationsretorten Luft einleitet: dadurch wird einerseits eine Ueberhitzung vermieden, die eine Zersetzung zur Folge hat, andererseits wird ein Theil des Wasserstoffs und Schwefels verbrannt; man erhält so schliefslich statt des werthlosen Koks Asphalt und zwar vier Sorten, die eine verschiedene Verwendung finden können: als Pflastermaterial, für Dachpappen, zur Isolation und zur Bereitung von Lacken. Der für letzteren Zweck geeignete Asphalt (sogen. „Byerlyt") ist der werthvollste; er enthält 87,44 Proc. Kohlenstoff, 9,31 Proc. Wasserstoff, 0,41 Proc. Schwefel, 0,64 Proc. Stickstoff, 2,20 Proc. Sauerstoff, hat das spec. Gew. 1,04, absorbirt 18,93 Proc. Brom und entwickelt dabei 4,56 Proc. Bromwasserstoff, wird bei 230° weich und fängt an, bei 260° zu fliefsen; bei gewöhnlicher Temperatur läfst er sich nicht zusammenpressen. *Br.*

A. Bartoli e E. Stracciati. Sul calore specifico a volumo constante degli idrocarburi C_nH_{2n+2} dei petroli di Pennsylvania [2]). — Die Verfasser berechneten mit Hülfe der Formel für die Compressibilität der Kohlenwasserstoffe die specifische Wärme verschiedener Glieder der Paraffinreihe bei constantem Volum, und fanden, dafs dieselbe mit der Molekulargröfse und Verzweigung

[1]) Amer. Chem. J. 18, 141—150. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 472—474.

der Kohlenstoffkette wächst, während die specifische Wärme bei constantem Druck (und gleicher Temperatur) sich in diesen Fällen nicht merklich ändert; demnach wird auch das Verhältniſs der beiden Wärmen mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner; den Werth 1,41, welchen die Gase zeigen, erreicht es nie. *Br.*

Charles F. Mabéry and Edward Hudson. On the Butanes and Octanes in American Petroleum[1]). — Aus dem Rohpetroleum von Pennsylvanien und Ohio konnte durch häufiges Fractioniren ein bei 0° siedender Kohlenwasserstoff isolirt werden, der die Zusammensetzung des Butans zeigte. Die Dichte desselben betrug bei 0° = 0,6029, bei 12° = 0,6141. Durch langsames Chloriren entstand ein bei 68 bis 69° siedendes Monochlorproduct; die Dichte desselben bei 24° betrug 0,8690, bei 27,8° 0,8648. Dies Chlorid wurde in das Acetat, Siedep. 116 bis 117°, ferner in den entsprechenden Alkohol, Siedep. 107 bis 108°, sowie in das Sulfid übergeführt. Letzteres siedete bei 172°. Sämmtliche Eigenschaften dieses Körpers sprechen dafür, daſs man es mit dem Isobutan zu thun hat, und die Anwesenheit des letzteren im amerikanischen Petroleum ist entgegen früheren Annahmen hierdurch erwiesen. Aus der Fraction von — 10 bis + 20° wurde auſser dem Isobutan noch ein Pentan isolirt. Die bei 29 bis 30° siedende Fraction ergab bei der Chlorirung ein Isopentylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, die Dichte desselben ist bei 20° 0,8750; das Isopentylacetat siedete bei 134 bis 135°. Der hieraus gewonnene Alkohol hatte die Eigenschaften des Amylalkohols, Siedep. 116 bis 120°. Normales Butan fand sich auch nicht unter den höher siedenden Antheilen dieses Petroleums. Aus den Fractionen von 75 bis 160° konnten nach Entfernung der Schwefelverbindungen durch alkoholische Quecksilberchloridlösung zwei Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Octans isolirt werden. Der Siedepunkt des einen Octans lag bei 119,5°; specifisches Gewicht desselben bei 20° war 0,7243. Mit Chlor behandelt, entstand ein Monochloroctan, $C_8H_{17}Cl$, der Siedepunkt desselben lag bei 760 mm Druck bei 164 bis 166°, bei 50 mm Druck bei 83 bis 84°. Das andere bei 124 bis 125° siedende Octan hatte nach der Reinigung mit Schwefelsäure und Salpetersäure das spec. Gew. 0,7134. Die Monochlorverbindung desselben siedete bei 173 bis 174° bei 760 mm Druck, bei 89 bis 91° bei 50 mm Druck. In den über 125° siedenden Antheilen war kein Octan zu entdecken. *Bru.*

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 243—262.

Ossian Aschan. Ueber die Natur der Naphtene des russischen Petroleums [1]). — Der Verfasser stellt die verschiedenen Auffassungen über die Natur der Naphtene zusammen; im Anschlufs an seine vorjährige Untersuchung über den Vorlauf des russischen Erdöls theilt er eine Tabelle, betreffend die specifischen Gewichte der von 26 bis 75° siedenden Fractionen dieses Erdöls mit, welche die von Markownikoff (s. u.) und schon im Jahre 1883 von Mendelejeff beobachtete Thatsache bestätigt, dafs die specifischen Gewichte nicht regelmäfsig mit steigendem Siedepunkt wachsen. Der Verfasser ist der Ansicht, dafs im russischen Petroleumäther die nicht normalen Paraffine die normalen an Menge bedeutend übertreffen und dafs die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} nicht ausschliefslich Hexamethylene sind. *H.*

W. Markownikoff. Ueber einige neue Bestandtheile der kaukasischen Naphta [2]). — Während eine frühere Untersuchung [3]) zu der Annahme geführt hatte, dafs die unter 60° siedenden Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls der Paraffinreihe angehören, zeigte eine erneute Untersuchung, dafs die specifischen Gewichte von Fractionen mit steigendem Siedepunkte nicht regelmäfsig ansteigen, sondern dafs in einigen Fällen das specifische Gewicht einer höher siedenden Fraction niedriger ist als dasjenige einer niedriger siedenden Fraction. In der That konnte in den von 48 bis 51° siedenden Fractionen durch Kaschirin *Pentamethylen* nachgewiesen werden; es entstand nämlich beim Nitriren ein secundäres Nitroproduct; das Benzoylderivat der daraus gewonnenen Base schmolz bei 156 bis 158°, während Wislicenus den Schmelzpunkt des Benzoylamidopentamethylens bei 157,5 bis 155° fand. Neben dem genannten Nitroderivat entstand beim Nitriren in grofsen Mengen Glutarsäure. In der von 91 bis 93° siedenden Fraction des kaukasischen Erdöls liegt nach Untersuchungen von Laskowsky ein Kohlenwasserstoff C_7H_{14} vor. Ein daraus dargestelltes tertiäres Nitroproduct $C_7H_{13}NO_2$ siedet bei 40 mm von 98 bis 99°, das daraus erhältliche Amin siedet bei 131 bis 132°, $D_0^0 = 0,8299$; $D_0^{20} = 0,8122$. Der aus dem Aminsalz und Natriumnitrit dargestellte Alkohol siedet bei 144 bis 145°, $D_0^0 = 0,8806$. Ein als Nebenproduct bei seiner Darstellung entstehender ungesättigter Kohlenwasserstoff C_7H_{12} bedarf noch näherer Untersuchung. *H.*

W. Markownikoff. Ueberführung der cyklischen Amine

[1]) Chemikerzeit. 21, 242, 287. — [2]) Ber. 30, 974. — [3]) JB. f. 1890, S. 784.

in Kohlenwasserstoffe [1]). — Verfasser hat die Methode von Berthelot, wonach die cyklischen Amine durch Jodwasserstoff in die Kohlenwasserstoffe übergehen, in Gemeinschaft mit Crizkin am β-Methylamidocyklopentan geprüft und wirklich Methylpentamethylen erhalten. Ebenso geht Amidocyklohexan in Methylpentamethylen über. *Mr.*

Emily C. Fortey. Hexanaphtene and its derivatives. Preliminary note [2]). — Das Hexanaphten wurde durch fractionirte Destillation in dem Apparate von Sydney Young aus amerikanischem Petroläther dargestellt. Benzol und Toluol wurde durch Nitriren entfernt. Nach 33 Destillationen wurde der Kohlenwasserstoff noch nicht ganz frei von Paraffinen erhalten. Der Siedepunkt war 80,55 bis 80,65°, das spec. Gew. 0,7722. Die Analyse ergab 85,23 Proc. C und 14,60 Proc. H anstatt 85,72 und 14,28. Beim Chloriren im Chlorstrom unter Gegenwart von Eisen wurde ein Gemenge von Di-, Tri- und Tetrachlorhexanaphten erhalten. Die Fraction von 135 bis 140°, welche hauptsächlich aus Trichlorhexanaphten bestand, wurde mit alkoholischem Kali in Benzol übergeführt. Als Nebenproduct entstand Benzolhydrochlorid. Die Ueberführung in ein Pentamethylenderivat durch rauchende Jodwasserstoffsäure gelang nicht. Die Versuche sollen mit galizischem Petroleum fortgesetzt werden. *v. Lb*

Rudolf Wischin. Zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Mineralölindustrie [3]). — Verfasser theilt die in den Fabriken zu Baku gebräuchlichen Verfahren mit. 1. Fractionirte Destillation zur Werth- und Identitätsbestimmung von Benzin und Petroleum. 2. Bestimmung des Reinheitsgrades durch die Natronprobe a) bei Petroleum, b) bei Schmierölen. Anschliefsend weist Verfasser auf die Vorzüge des Lamansky-Nobel'schen Viscosimeters, das in Europa kaum bekannt ist, hin. *Bl.*

Leopold Gans. Ueber leichtes Campheröl als Petroleumzusatz [4]). — Dasselbe erhöht die Leuchtkraft des Petroleums etwas, bewirkt eine helle, weifse Flamme, vermindert die Flammenhöhedepression, erhöht jedoch den Petroleumverbrauch. Spec. Gew. 0,886, Säurezahl 0,7. Bei der Destillation nach Engler gehen über: bei 180° 81,8, bei 180 bis 200° 12,9, über 200° 4,9 Gewichtsproc. Der Flammpunkt liegt bei 52°, der Zündpunkt bei 60°. Das Oel färbt sich beim Schütteln mit Schwefelsäure

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 281—282; Chem. Centr. 68, II 343. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 182, S. 161—162. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 75—78; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 890. — [4]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 304; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 289.

orangeroth, mit Salpetersäure erst roth, schliefslich braun. Mit Salpetersäure tritt heftige Reaction ein; mit Kalilauge verharzt es. *Hf.*

D. Holde. Neuere Erfahrungen in der Oelprüfung [1]). — Helle destillirte Mineralschmieröle verharzen auch in sehr dünner Schicht (ein Tropfen auf 50 qcm) und auch bei 50 bis 100° in Monaten nicht. Dunkle rückstandhaltige verharzen bei gewöhnlicher Temperatur äufserst langsam und nur in geringem Grade, bei 50 bis 100° tritt merkliche Verdickung ein. Sehr pechreiche Oele verharzen völlig. 1 bis 3 Proc. Harz enthaltende Destillate brauchen bei 100° 9 bis 15 Monate zum Verharzen, dunkle, viel Rückstand enthaltende werden nach wenigen Monaten klebrig, nach 15 Monaten pechartig fest. Verfasser beschreibt eine quantitative Wasserbestimmung in fetten Oelen; Erhitzen in der Schale auf dem Wasserbade unter Rühren bis zum Aufhören des Schäumens. — Ueber das sogenannte wasserlösliche Vaselinöl: dieses Präparat ist eine klare, röthlichbraune Lösung von Ammoniakseife in Mineralöl, die sich mit Wasser in milchigen Emulsionen verrühren läfst. *Bl.*

L. Singer. Mittheilungen aus der Praxis des Mineralölchemikers [2]). — Die Mittheilungen beziehen sich auf die Viscositätsbestimmung, auf die Bestimmung des Harzgehaltes, des Paraffins, und auf einen Fractionirapparat für Benzin. *Bl.*

R. Zaloziecki. Ueber Dissociation erdölsaurer Salze und die Bestimmung freier Säure in Mineralölen [3]). — Wässerige Lösungen erdölsaurer Salze geben an Petroleum freie Säure ab, alkoholische hingegen geben Alkali ab. Dies erschwert die Säurebestimmung durch Titriren. Verfasser verwendete hierzu verdünnt alkoholisches Alkali in der Hoffnung, die Fehler würden sich compensiren, was der Versuch bestätigte. Uebrigens ist die Dissociation in rein wässeriger Lösung für die Praxis ohne Bedeutung. Wenn bei Schmierölen zu niedrige und schwankende Säurezahlen erhalten werden, so liegt dies an der grofsen, die innige Mischung mit dem Alkali erschwerenden Viscosität derselben. Man arbeitet am besten mit $^1/_{10}$-Normal-Aetznatron in 50 volumproc. Alkohol. Hydrolytische Spaltung der erdölsauren Alkalien tritt durch blofses starkes Verdünnen mit Wasser nicht ein, wohl aber beim Kochen, sowie beim Schütteln mit säure-

---

[1]) Mitth. Techn. Vers.-Anst. Berlin 14, 229—237; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 342. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1897; Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 453—454. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 24—27, 36—38; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 444, 524—525.

freiem Petroleum. Enthält dieses eine geringe Quantität Säure, so wirkt es nicht mehr dissociirend. *Bl.*

F. Miehle. Prüfung der Vaseline [1]). — 2 g Vaseline in 5 g Chloroform gelöst und mit 10 ccm Wasser geschüttelt, dürfen diesem weder saure, noch alkalische Reaction ertheilen. Nach Verrühren von 10 g mit 10 g Wasser auf dem Wasserbade darf das abgetrennte, neutrale Wasser weder durch Chlorbaryum getrübt werden, noch einen wägbaren Rückstand hinterlassen. Durch Erhitzen mit 73 proc. Schwefelsäure darf keine Bräunung eintreten. Die durch Erhitzen mit Sodalösung erhaltene, klar abgegossene, mäſsige Flüssigkeit darf nach Zusatz von Salzsäure keine Trübung erleiden (Nachweis von Harzen und Fettsäuren). *Bl.*

Holde. Zur Bestimmung des Paraffins in hochsiedenden Destillationsproducten des Rohpetroleums [2]). — Verfasser schildert genau das Vorgehen zur Abscheidung der Paraffine, durch Lösen der Oele in Aetheralkohol und Krystallisiren bei ca. 17°. Bestehen Zweifel, ob das Paraffin ganz ölfrei ist, so wird es mit Benzol aufgenommen und nach Verdampfung dieses Lösungsmittels nochmals aus Aetheralkohol bei tiefer Temperatur krystallisirt. Bei weichparaffinhaltigen Oelen kann das Paraffin durch Alkoholäther nicht vollständig von Oel befreit werden, es würde sonst viel Weichparaffin gelöst werden. Man wäscht daher nicht vollkommen aus, sondern löst in Benzol und behandelt nochmals mit Aetheralkohol. *Bl.*

D. Holde. Die Paraffinbestimmung in hochsiedenden Destillaten des Braunkohlentheers und des Rohpetroleums [3]). — Für die Paraffinbestimmung im Braunkohlentheer ist das Holand'sche Verfahren (Auskrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 0°) sehr geeignet, aber nicht anwendbar für Rohpetroleum, da die groſsen Mengen Alkohol, die zur Auflösung nöthig sind, in der Kälte ziemlich viel Paraffin in Lösung halten. Verfasser wendet nach einem Vorschlage von Grotowsky Aether als Lösungsmittel an und fällt das Paraffin mittelst Alkohol und vermeidet Verluste durch Beschränkung auf das Minimum an Lösungs- und Fällungsmittel und Benutzung von Temperaturen von 18 bis 21°. *Bl.*

Hermann Eisenlohr. Ueber Paraffinbestimmung [4]). — Die bisherigen Bestimmungsmethoden für Paraffin geben nur für Hartparaffine brauchbare Resultate, nicht aber für Weichparaffine, da

[1]) Rev. intern. falsific. 10, 52; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1003. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 452—453. — [3]) Daselbst, S. 116—117. — [4]) Daselbst, S. 300—302, 332—336.

dieselben die vorgeschriebenen Trocknungstemperaturen von 100 bis 125° nicht ohne grofsen Verflüchtigungsverlust ertragen, und auch die Löslichkeit in absolutem Alkohol beträchtliche Verluste giebt. Verfassers Verfahren, welches für Paraffine von $31^1/_2$ bis 60° Schmelzpunkt, die nicht mehr als 14 Proc. Oel enthalten, erprobt ist, beruht auf Lösung derselben in Alkohol von 80° Tr., Auskrystallisiren und Filtriren bei einer — 16° nicht übersteigenden Temperatur und Trocknen im Vacuum bei 35 bis 40° zur Gewichtsconstanz. *Bl.*

S. Aisinmann. Quantitative Bestimmung von Paraffin in Rohöldestillaten [1]). — Verfasser hatte in einer früheren Publication mitgetheilt, dafs sich das Paraffin aus einer Lösung des paraffinhaltigen Oels in Alkohol bei 0° leicht filtrirbar ausscheidet und nach Umkrystallisiren aus Alkohol gewogen werden kann. Holde hat diese Angaben mit ungünstigem Erfolge geprüft. Neuerdings theilt Verfasser die Untersuchung der Fractionen eines paraffinhaltigen galizischen Rohöls tabellarisch mit. 5 g Destillat wurden im nöthigen Quantum absoluten Alkohols unter Schütteln gelöst und in einer Kältemischung auf — 15° gekühlt, bei gleicher Kühlung filtrirt und gewaschen, bis der Waschalkohol petroleumfrei war. Umkrystallisiren des schneeweifsen Paraffins war unnöthig. Bei 0°, beziehungsweise bei — 15° löst sich, nach Verfasser, kaum eine Spur Paraffin, da selbst beim Erwärmen 0,03 g sich in 100 ccm Alkohol nicht lösten. Mitausscheidung von Oel mit dem Paraffin kommt nur bei den schweren Oelen vor. *Bl.*

H. Schweitzer. Zur Frage der einheitlichen Untersuchungsmethoden von Schmiermitteln [2]). — Verfasser zählt die von den Eisenbahngesellschaften der U. S. A. für Schmiermittel vereinbarten Bedingungen auf. Die Mittheilung behandelt Flammpunkt, Entzündungstemperatur, specifisches Gewicht und Aussehen einer Reihe von Brennölen. Von Petroleumschmierölen wird Dichte, äufserliche Beschaffenheit, Entflammungspunkt, Gewichtsverlust beim Erhitzen auf angegebene Temperaturen, Kältetest, das ist die Minimaltemperatur, bei der das Oel noch flüssig bleibt, und Löslichkeit in Benzol angegeben. Bei fetten Oelen werden die Anforderungen betreffend Abscheidung von Stearin bei Abkühlung, Maximalgehalt an freier Fettsäure, Asche etc. angegeben. Die Viscosität wird mittelst kleiner Versuchsmaschinen ermittelt. *Bl.*

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 106—108, 117—119; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1261—1262. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 33—36; Ref.: Chem. Centr. 68, I, S. 523—524.

H. Endemann. Analyse und Chemie des Asphalts[1]. — In früherer Mittheilung hatte Verfasser gezeigt, dafs die alten Analysenmethoden keine richtige Idee von der Zusammensetzung des Asphalts geben. Die Asphalte enthalten Kohlenwasserstoffe, Petrolen und einen sauerstoffhaltigen Körper Asphalten. Letzterer ist nicht flüchtig, in der Kälte hart, nach der Formel $C_{26}H_{30}O_2$ zusammengesetzt, wird durch Luft bei 250° zu Asphaltinsäure, $C_{26}H_{26}O_4$, oxydirt. Diese löst sich in Alkalien, aber blofs durch Vermittelung des Luftsauerstoffs, und oxydirt sich zu Asphaltulminsäure, $C_{26}H_{20}O_{12}$, die wahrscheinlich eine Dicarbonsäure, $C_{24}H_{18}O_8(CO_2H)_2$, ist. In dem flüssigen Asphalt, „Maltha" genannt, ist ein Körper, heller wie Asphalten, gummiartig, geruchlos, gefunden, den Verfasser Asphaltogen nennt, von der Formel $C_{26}H_{34}$. Er wurde nach Abdestilliren der Petrolene im Vacuum aus dem mit Alkohol ausgekochten Rückstande mit Aether extrahirt. Beim Erhitzen geht das Asphaltogen wie das Asphalten in Asphaltinsäure über. Zur Analyse von weichen Asphalten wird das Bitumen längere Zeit auf 200° erwärmt, wobei kaum Asphaltogen verflüchtigt wird, sich aber zu Asphalten oxydirt, worauf dieses zugleich mit dem ursprünglich vorhandenen zu Asphaltinsäure oxydirt wird. Aus dem Sauerstoffgehalt des ursprünglichen und oxydirten Productes kann dann sowohl Asphaltogen, als auch Asphalten berechnet werden (? Referent). Zur Gewinnung der Petrolene aus weichem Asphalt trocknet Verfasser und destillirt im partiellen Vacuum. Das Destillat kocht bei gewöhnlichem Druck von 260° an; bis 320° geht nur ein Viertel über. Verfasser giebt Anleitung, wie man mit Hülfe der Analysenresultate aus zwei verschiedenen Asphaltsorten einen Asphalt von gewünschten Eigenschaften erhalten kann, z. B. aus einem Maltha- und einem Trinidad-Asphalt, ein Product von der Zusammensetzung guten mexicanischen Pflasterasphalts. In der Discussion über den Vortrag wird entgegengehalten, dafs alle neuen Substanzen des Verfassers schwefelfrei erscheinen, während ja alle Asphalte beträchtlich Schwefel enthalten. Verfasser behauptet hingegen, dafs aller Schwefel sich bei den Petrolenen befinde, Asphaltogen und Asphalten aber frei von Schwefel seien. *Bl.*

J. Treumann. Ueber die Bestimmung des Flammpunktes von Mineralölen nach den Vorschriften der preufsischen Staatseisenbahn-Verwaltung, über die Mängel dieses Prüfungsverfahrens und die angeblichen Beziehungen zwischen der Entflammbarkeit

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 124—126.

und dem Werthe der Mineralschmieröle [1]). — Die Erörterung betrifft vorwiegend die Frage, ob die Flammpunktsprüfung zweckmäſsiger in offenen Gefäſsen oder in dem Presky-Martensschen Apparat ausgeführt wird, und führt zu dem Schlusse, daſs, wenn auch der Prüfung in offenen Gefäſsen mancherlei Mängel anhafteten, dieselbe dennoch derjenigen in dem Presky-Martensschen Apparate vorzuziehen sei und in nachfolgender Weise genügende Resultate gebe. Die Vorrichtung zu dieser Prüfung besteht aus einem cylindrischen glasirten Porcellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm lichtem Durchmesser zur Aufnahme des zu untersuchenden Oeles; einer halbkugelförmigen Blechschale von 16 cm Durchmesser, 1,4 cm hoch mit feinem Sand gefüllt; einem Thermometer für Wärmegrade zwischen 100 und 200° C.; einem Ständer mit Schraubzwinge zum Halten des Thermometers; einem Dreifuſs zum Aufsetzen des Sandbades; einem Bunsenbrenner mit Hahn und Gummischlauch und einem Zündrohr mit Gummischlauch. Der Porcellantiegel wird bis auf 1 cm vom Rande mit Oel gefüllt und auf den Sand gesetzt, nicht in diesen eingehüllt. Das Thermometer ist so einzuspannen, daſs die Quecksilberbirne vollständig von Oel umspült wird. Die Blechschale schützt die Oeloberfläche während der Prüfung vor nachtheiligen Luftströmungen. Die Erhitzung ist von 100° C. ab langsam zu bewirken, so daſs keine theilweise Ueberhitzung eintreten kann. Zur Prüfung führt man die auf 10 mm Länge eingestellte Flamme des Zündrohres, indem man dieses auf dem Rande der Blechschale gleiten läſst, langsam und gleichmäſsig in wagerechter Richtung über den Porcellantiegel in der Ebene seines Randes einmal hin und her, so daſs die Flamme sich jedesmal vier Secunden über dem Tiegel befindet und von den etwa sich entwickelnden Dämpfen bestrichen wird, ohne daſs sie jedoch das zu prüfende Oel oder den Rand des Tiegels berührt. Es wird mit dieser Prüfung angefangen, sobald das Oel sich bis auf 120° erwärmt hat und bis zur Erwärmung auf 145° von 5° zu 5°, von 145° an aufwärts von Grad zu Grad wiederholt. Die Erwärmung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über der Oeloberfläche oder eine durch schwachen Schall wahrnehmbare Verpuffung eintritt. *Hf.*

S. F. u. H. E. Peckham. Ueber die Analyse von Asphalt [2]). — Verfasser wenden sich gegen Endemann, da dieser Gemische

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 579—594. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 424—427.

als einheitlich betrachtet, den Schwefelgehalt des Asphalts vernachlässigt etc. Zur Zeit ist es am besten, die nach einander durch Petroläther, Terpentinöl und Chloroform extrahirbaren Substanzmengen zu bestimmen, dann im Rückstande organische Substanz und Asche, sowie deren Zusammensetzung zu ermitteln. *Bl.*

J. J. Sudborough [1]) stellte Versuche zur *Darstellung von Methylen* an. Es gelang ihm nicht, diese Verbindung zu erhalten, weder durch Zersetzung von Methylenjodid in der Wärme noch durch Behandlung dieses Jodids mit Silberpulver. Die Producte waren Methan, Aethylen, Kohlenstoff u. a. *Cr.*

P. Sabatier und J. B. Senderens [2]) untersuchten die *Einwirkung von Nickel auf Aethylen.* Dieser Kohlenwasserstoff wird durch fein gepulvertes, durch Reduction von Nickeloxyd erhaltenes, auf 300° erhitztes Nickel unter Bildung von Wasserstoff und Methan zersetzt: bei Rothgluth ist der Gehalt an Wasserstoff beinahe die Hälfte, bei 400° ca. ein Zehntel des Gasgemenges; keine höhere Kohlenwasserstoffe liefsen sich erhalten. Die Bildung des Wasserstoffs ist eine secundäre Reaction; bei der primären Reaction entstehen nur Kohlenstoff und Methan. Durch eine bestimmte Menge Nickel lassen sich grofse Mengen Aethylen zersetzen; so wurden in einem Versuche mehr als 30 Atome Kohlenstoff von 1 Atom Nickel gebunden. Wendet man Nickelfeilspäne an, so verläuft die Reaction nur bei höherer Temperatur und weniger regelmäfsig. Das Nickel läfst sich nicht durch reducirtes Kupfer, Kobalt, Eisen, Platin- oder Palladiumschwamm ersetzen, denn diese Metalle zeigen nicht eine ähnliche Reaction. Bei der oben erwähnten Reaction entsteht vielleicht zuerst eine lose Verbindung von Aethylen mit Nickel, welche sich weiter in Kohlenstoff, Nickel und Methan zersetzt. *Cr.*

J. Kondakow. Bemerkungen über die Darstellung des Tetramethyläthylens nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren [3]). — Verfasser erhielt bei diesem Verfahren [4]), welches auf der Entziehung der beiden Bromatome des aus Pinakon gewonnenen *Tetramethyläthylenbromids* durch Zinkstaub in Essigsäurelösung beruht, nur 75 Proc. der theoretischen Ausbeute. Als Ursache des Verlustes wurde gefunden, dafs bei der Behandlung des Pinakons mit Bromwasserstoff Nebenproducte entstehen. Die von einer Darstellung des Dibromids herrührende Bromwasserstoffsäure enthält Pinakolin; wird sie bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, so

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 408. — [2]) Compt. rend. **124**, 616—618. — [3]) J. pr. Chem. [2] **54**, 429—432. — [4]) Ber. **27**, 454.

scheiden sich beim Stehen Krystalle aus, die von Tetramethyläthylendibromid verschieden sind. Sie schmelzen bei 72° und erstarren wieder zwischen 48 und 57°, während das Dibromid bei 170° schmilzt. Sie verändern sich auch nicht wie letzteres bei der Aufbewahrung und sind so beständig, dafs sie mit Silbernitrat und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur kein Bromsilber bilden; auch beim Erhitzen blieb der so gefundene Bromgehalt um 4 Proc. hinter dem für $C_6H_{12}Br_2$ berechneten zurück. Verfasser zieht das Verfahren von Pawlow vor[1]. *S.*

W. Euler[2] veröffentlichte eine Untersuchung über eine *Synthese* und die *Constitution des Isoprens*. β-Methylpyrrolidin lieferte bei der Einwirkung von Methyljodid *β-Methyl-N-dimethylpyrrolidylammoniumjodid*, $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$, in schönen, farblosen Nädelchen; diese Verbindung giebt bei Destillation mit festem Kaliumhydroxyd eine Base, welche direct wieder, mit Methyljodid behandelt, das Methyl-N-trimethylpyrrolidylammoniumjodid, $C_5H_9N(CH_3)_3J$, liefert. Der letztgenannte Körper, welcher eine weifse, krystallinische, äufserst zerfliefsliche Masse darstellt, giebt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Trimethylamin und *Isopren*, welches durch Einwirkung von unterchloriger Säure in sein Dichlorhydrin, $C_5H_{10}O_2Cl_2$, übergeführt und dadurch identificirt wurde. Nach dieser Entstehungsweise ist Isopren als *β-Methyldivinyl*, $CH_2{=}C(CH_3).CH{=}CH_2$, aufzufassen. *Cr.*

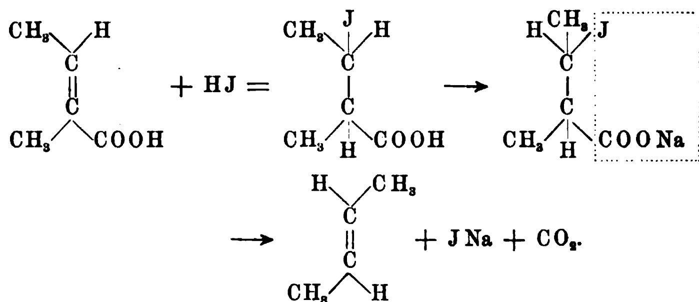
Wl. Ipatiew. Ueber die Constitution und Synthese von Isopren[3]. — Verfasser untersuchte zur Lösung der Frage nach der Constitution des Isoprens die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das sowohl durch Addition von Bromwasserstoff zu Dimethylallen als auch zu Isopren gewonnene *β-Dimethyltrimethylendibromid*. Das in beiden Fällen gewonnene *β-Dimethylentrimethylendibromid* siedete unter 22 bis 24 mm Druck bei 83 bis 84° und wurde in einer Menge von 40 g in siedende alkoholische Kalilauge eingetragen, welche durch Lösen von 60 g Aetzkali in 70 g 90 proc. Alkohol dargestellt war. Das hierbei entstehende Einwirkungsproduct ergab bei der fractionirten Destillation zwei Fractionen, eine bei 32 bis 33° siedende und eine bei 120 bis 122° siedende Fraction. Letztere ist noch nicht vollständig untersucht, doch scheint sie einen ungesättigten Ester, $C_5H_9{-}O{-}C_2H_5$, darzustellen. Die erstere, bei 32 bis 33° siedende Fraction erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_8, welcher

[1] JB. f. 1879, S. 360. — [2] Ber. 30, 1989; vgl. Ciamician u. Magnaghi, JB. f. 1885, S. 799. — [3] J. pr. Chem. [2] 55, 4—13.

aber nicht Dimethylallen sein konnte, weil dieses den Siedepunkt 40 bis 41° besitzt. Dieser Kohlenwasserstoff C_5H_8 geht nun beim Behandeln mit Bromwasserstoff wieder in β-Dimethyltrimethylendibromid über, und kann deshalb nur *asymmetrisches Methyldivinyl*, (CH_3–, CH_2=)C–CH=CH_2, sein, was auch noch dadurch bewiesen wurde, dafs er durch Behandeln mit unterchloriger Säure in das von Favorsky und Mokiewsky[1]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isopren gewonnene Dichlorhydrin, $C_5H_{10}Cl_2O_2$, vom Schmelzp. 81° übergeführt wurde. Hierdurch ist aber auch zugleich die Frage nach der Constitution des Isoprens gelöst und nachgewiesen, dafs der Hauptbestandtheil desselben Methyldivinyl vom Siedep. 32 bis 33° ist, welchem in kleinerer Menge Trimethyläthylen beigemischt ist. *Wt.*

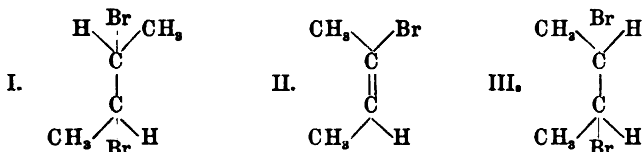
Wl. Ipatiew und N. Wittorf. Zur Constitution von Isopren[2]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs das zuerst von Williams[3]) bei der trockenen Destillation von Kautschuk beobachtete *Isopren*, C_5H_8, die Constitution eines *asymmetrischen Methyldivinyls*, (CH_3–, CH_2=)C–CH=CH_2, besitzen mufs, indem es beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure 2 Mol. Bromwasserstoff addirt und in *β-Dimethyltrimethylendibromid* übergeht. *Wt.*

Johannes Wislicenus. Die geometrisch isomeren Pseudobutylene[4]). — Es gelang dem Verfasser in Gemeinschaft mit Talbot und Henze, aus den Natriumsalzen der Hydrojodtiglin- und Hydrojodangelicasäure zwei isomere Pseudobutylene zu erhalten. Die Hydrojodtiglinsäure schmilzt bei 59 bis 60°; 16,8 Thle. Säure lösen sich in 100 Thln. Petroläther, 1,49 Thle. Säure lösen sich in Wasser bei 20°. Die Ueberführung in das Pseudobutylen geht im Sinne folgenden Schemas vor sich:

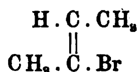


[1]) Chemikerzeit. 19, 2254. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 1—4. — [3]) JB. f. 1860, S. 494. — [4]) Ber. Kgl. Sächs. Ges. Wiss. 1897, S. 307—314.

Das symmetrische Pseudobutylen ist leicht beweglich, siedet bei 2,5°, addirt Brom unter Bildung von Pseudobutylendibromür I., Siedep. 161°, daraus wird Bromwasserstoffkrotonylen II., Siedep. 85°, erhalten, woraus durch Abspaltung von BrH Krotonylen entsteht:



Die in Petroläther und Wasser schwerer lösliche Hydrojodtiglinsäure vom Schmelzp. 86 bis 87° liefert in derselben Weise das bekannte plansymmetrische Pseudobutylen vom Siedep. 11 bis 15°. Brom führt in das Pseudobutylendibromür III., vom Siedep. 158°, über, woraus durch alkoholisches Kali das Monobromür



vom Siedep. 93,5° erhalten wird, das nur schwierig in Krotonylen umgewandelt werden kann. *Mr.*

Iwan Robert Schindelmeiser. Ueber einige Derivate des Diamylens und des Isodibutylens [1]). — Die Halogenverbindungen des Diamylens und Isodibutylens sind beständige Verbindungen von festem Siedepunkt. Ihr specifisches Gewicht und der Halogengehalt wurde der Formel entsprechend gefunden. Aus Diamylenjodür wurde der nach Schimmel riechende Alkohol, *Diamynol*, erhalten, ebenso auch aus dem Jodür des Isodibutylens der Alkohol erhalten. Durch alkoholische Kalilauge entstehen aus den Chlorüren *Diamylen* und *Diisobutylen*, daneben im letzten Falle wahrscheinlich durch Ersatz des Chlors durch Hydroxyl etwas Isodibutol. *Mr.*

Luigi Castellani's [2]) *automatischer Apparat zur Erzeugung von Acetylen* besteht aus einem Kasten zur Aufnahme des Calciumcarbids, der mit einer mit Ventil versehenen Trommel und durch ein Rohr mit Hahn mit einem Wasserbehälter in Verbindung steht. Hahn und Ventil können gleichzeitig geöffnet werden. Es tropft dann Wasser auf das Carbid, und das entwickelte Acetylen steigt unter eine im Wasserbehälter angebrachte bewegliche Glocke. Durch ihr Steigen schliefst diese das im Wasserzuflufsrohr angebrachte Ventil. Wird Gas entnommen, so sinkt die Glocke und

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 178. — [2]) Daselbst, S. 562.

öffnet dabei wieder das Ventil, so dafs die Acetylenbildung von Neuem beginnt. *Ps.*

Giovanni Fiumi[1]) beschreibt einen *Demonstrationsapparat für Acetylenentwickelung.* Durch den Kautschukstopfen eines Glascylinders geht eine weite gläserne Trichterröhre mit Hahn bis zur halben Höhe des Stopfens. An sie schliefst sich bis nahe zum Boden des Cylinders eine Blechröhre, die mit vier über einander liegenden kleinen durchlöcherten kegelförmigen Tellern zur Aufnahme des Carbids versehen ist. Läfst man durch die Trichterröhre Wasser in den Cylinder fliefsen, so kommt es allmählich mit dem Carbid in Berührung. Das entwickelte Acetylen durchstreicht ein mit Baumwolle gefülltes Fläschchen und wird dann angezündet. Die Gröfse der Flamme läfst sich durch einen Hahn reguliren. Entsteht im Cylinder ein zu hoher Gasdruck, so wird das Wasser in die Trichterröhre zurückgedrängt. *Ps.*

Michel Levy, Jungfleisch und Vieille. Anwendung des Acetylens[2]). — Verfasser haben folgenden Punkten ihre besondere Aufmerksamkeit gewidmet. 1. Einführung von Apparaten zur Erzeugung von Acetylen unter einem unter $1^1/_2$ Atm. liegenden Druck für Beleuchtungszwecke. 2. Einrichtungen, die die Anwendung verflüssigten Acetylens gestatten, sowie Recipienten hierfür. 3. Bedingungen, unter denen man Acetylen anwenden kann, das, unter 10 Atm. verflüssigt, für Beleuchtungszwecke transportirt werden soll. Ad 1. Die Apparate sollen in Räumen aufgestellt werden, die von den zu beleuchtenden entfernt liegen. Diese Aufstellungsgebäude sollen mit Glasscheiben versehen sein, die eine Beobachtung gestatten, ferner sollen dieselben gut ventilirt werden können. Die Bedienung soll durch geübte Leute geschehen, die Anlage unter öffentlicher Controle stehen. Zur Verbindung mit Gaserzeuger, Gasbehälter und mit der Rohrleitung sollen Kautschukschläuche dienen. — Die zweite Frage glauben Verfasser nicht eher definitiv beantworten zu können, als bis die Ursachen der verschiedenen Explosionen ermittelt sind. Von besonderer Wichtigkeit erscheint den Verfassern der dritte Punkt. Die Recipienten müssen einen etwa vier- bis neunfach höheren Druck aushalten können, als der absolute Anfangsdruck des comprimirten Gases beträgt; so z. B. werden sie für 9 kg geaicht sein müssen, wenn der Initialdruck 2 kg beträgt, für 16 kg bei 3, für 24 kg bei 4, für 34 kg bei 5, für 44 kg bei 6, für 55 kg bei 7, für

[1]) Chemikerzeit. 20, 373. — [2]) J. Pharm. Chim. 5, 122—125; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 525.

66 kg bei 8, für 77 kg bei 9 und für 90 kg bei 10 kg absolutem Anfangsdruck. Kupfer sowie seine Legirungen sind bei der Herstellung der Reservoirs, Leitungen etc. zu vermeiden. Die Untersuchungen sind von Verfassern dem Gesundheitsrath „der Seine“ mitgetheilt worden. *Bru.*

Paul Wolff. Ueber die Nachvergasung in Acetylenentwickelungsapparaten [1]). — Der Verfasser legte dar, dafs alle Acetylengasentwickler, welche nach dem Princip des Kipp'schen Apparates construirt sind, nach dem Schliefsen des Hahnes eine beträchtliche Nachvergasung haben müssen, welche sie in Formen von kleinem Fassungsraum oder gar von Tischlampen der Gefahr wegen unbrauchbar erscheinen läfst. Denn wenn nach dem Schliefsen des Hahnes auch das flüssige Wasser von dem Carbid getrennt wird, so bleibt das dampfförmige doch mit ihm in Berührung. Diesem hilft der Apparat von Münsterberg in zweckmäfsiger Weise ab. In diesem Apparat ist das Carbid in einem trichterförmigen Gefäfs enthalten, dessen Form das Ablaufen des Wassers erleichtert, und dieses wird nach dem Schliefsen des Hahnes durch ein Schwimmventil luftdicht automatisch verschlossen. *v. Lb.*

A. Bergé und A. Reychler [2]) veröffentlichten eine Methode zur *Reinigung von Acetylen.* Dieser Kohlenwasserstoff enthält, wenn er aus Calciumcarbid dargestellt worden ist, Schwefelwasserstoff, Phosphamin u. a. Der Schwefelwasserstoff läfst sich durch Waschen mit Kalilauge entfernen; leitet man das vom Schwefelwasserstoff befreite Gas durch mehrere Waschflaschen, welche eine saure Quecksilberchloridlösung enthalten, so entsteht ein weifser Niederschlag, dieser enthält kein Acetylen; das Quecksilberchlorid läfst sich aus demselben durch Erhitzen mit Salpetersäure und Behandlung mit Salzsäure regeneriren. Das Phosphamin läfst sich auch durch Oxydation mit Salpetersäure, welche Eisen-, Kupfer- oder Vanadinsalze enthält, entfernen. Das in diesen Weisen gereinigte Acetylen wird zuletzt über Kalk geleitet, um saure Dämpfe zu entfernen. Das Waschen mit Natronlauge und Quecksilberchlorid läfst sich auch zur quantitativen Analyse des rohen Acetylens verwenden. Man ermittelt zuerst die Ausbeute an Gas, leitet dann das aus einer bekannten Menge Carbid dargestellte Acetylen durch eine Waschflasche mit Natronlauge und durch zwei Waschflaschen mit einer sauren Quecksilberchloridlösung, bestimmt dann den Schwefel in der alkalischen Lösung

---

[1]) Dingl. pol. J. 306, 16—18. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 218—221.

als Baryumsulfat und den Phosphor des quecksilberhaltigen Niederschlages als Phosphorsäure durch Lösen in Salpetersäure und schliefsliches Fällen mittelst Magnesiamischung. *Cr.*

L. M. Bullier [1]) veröffentlichte eingehende Studien über die *Anwendung des Acetylens zur Beleuchtung.* Die Untersuchung wurde mit reinem Acetylen und mit Gemischen von demselben mit Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Leuchtgas angestellt. Die Verwendbarkeit des Acetylens wird durch Zusatz anderer Gase verbessert; das Leuchtgas kann nicht in allen seinen Verwendungen durch Acetylen ersetzt werden. Wendet man reines Acetylen an, dann schwankt die Lichtausbeute zwischen 7 und 8 Liter per Carcel, wenn besondere, zur Verbrennung von Oelgas angewandte Brenner benutzt werden. Enthalten die Gemische wenigstens 50 Proc. Acetylen, so liefern sie dieselbe Lichtausbeute wie dieses; solche Gemische, die viel Kohlensäure enthalten, sind unvortheilhaft; Gemenge von reinem Stickstoff und Acetylen geben eine geringere Ausbeute als das reine Acetylen, setzt man aber eine geringe Menge Sauerstoff zu diesen Gemischen, so erhält man bessere Resultate. Gute Resultate werden durch Gemische von Acetylen mit viel Wasserstoff erhalten; ein Gemenge von Acetylen mit Wassergas hat den Nachtheil, dafs es viel Kohlenoxyd enthält. *Cr.*

G. Claude u. A. Hefs [2]) beschrieben eine neue Aufspeicherungsmethode für Acetylen. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Acetal, Methylal, Aethylacetat und besonders in Aceton sehr löslich. Die letztgenannte Verbindung löst bei 15° unter gewöhnlichem Drucke 25 Vol. Acetylen und bei 12 Atm. das 300fache. Das unter Druck gelöste Acetylen kann einfach mittelst eines Hahnes abgelassen werden und das Aceton kann wieder neue Mengen von Acetylen unter Druck aufnehmen. Bei 12 Atm. nimmt die Lösung das anderthalbfache Volumen des angewandten Acetons ein, indem die Volumenvermehrung des Acetons bei Lösung von Acetylen unter Druck 0,04 per Atmosphäre ist. — Beim Zusatz von Aceton zu flüssigem Acetylen findet eine beträchtliche Contraction statt. Wird die Temperatur auf 50° erhöht, so vermindert sich die Löslichkeit des Acetylens etwa um die Hälfte; demnach verdoppelt sich der Druck in einem gefüllten Behälter bei einer Temperaturerhöhung von 30°; bei flüssigem Acetylen geht der Druck bei einer Temperaturerhöhung von 18° von 24 auf 70 Atm.; daher müssen in diesem Falle sehr dickwandige Gefäfse

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 646—654. — [2]) Compt. rend. 124, 626—628.

angewandt werden, während man sich beim gelösten Acetylen auf niedere Drucke beschränken und demnach dünnwandige Behälter brauchen kann; da der Dilatationscoëfficient des gelösten Acetylens mit dem des verflüssigten nicht verglichen werden kann, so lassen sich die dünnwandigen auch besser ausnutzen, da sie fast vollständig gefüllt werden können. Auch der explosive Charakter des Acetylens wird beim Lösen in den erwähnten Flüssigkeiten vermindert. *Cr.*

Eine Zusammenstellung der für die *Verwendung des Acetylens* wesentlichen Ergebnisse findet sich in Dingl. pol. J. [1]). *Cr.*

A. Denaeyer. Verhalten des Acetylens gegen Reagentien [2]). — Verfasser hat gereinigtes Acetylen dargestellt, indem er das aus Calciumcarbid isolirte Gas Sägespäne passiren liefs, die mit Kalkhydrat und einer gesättigten Lösung von Eisenvitriol getränkt waren. Dieses gereinigte Acetylen schwärzte blanke Kupferschnitzel nicht und gab mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Goldchlorid wurde zu Gold reducirt; mit ammoniakalischem Kupferchlorür entstand ein kastanienbrauner, mit Mercuronitrat ein schwarzer, mit Silbernitrat ein weifser käsiger Niederschlag, der durch Ammoniak sich gelb färbt. Kaliumpermanganat und Jodjodkalium wurden durch Acetylen entfärbt, Nefsler's Reagens giebt mit Acetylen einen weifsen Niederschlag. Ohne Reaction waren Zinnchlorür, Bleiacetat, Kupfersulfat, ammoniakalisches Kupfersulfat, Kupferoxydammoniak, Cupriammonchlorid und Eisenchlorid auf Acetylen. *Tr.*

F. Fuchs und F. Schiff. Methode zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid [3]). — Der Boden der als Entwickelungsflasche dienenden Wolff'schen Flasche (Inhalt circa $^1/_2$ Liter) wird mit einer Asbestschicht bedeckt, um das Zerspringen der Flasche bei der hohen Reactionswärme zu verhindern; von derselben führt ein Glasrohr zu dem Gasometer, welcher mit einer Oelschicht und Wasser gefüllt ist. Durch eine zweite Oeffnung des Gasometerverschlusses führt eine bis fast auf den Boden des Gasometers reichende Röhre *rr'*, die bei *c* durch eine Klemmschraube geschlossen werden kann und die ein Ansatzrohr *s* trägt, welches bis auf den Boden einer Flasche *M* reicht, in welcher 1 Liter Wasser vorgelegt ist. Etwa 30 g Carbid in Stücken von 2 bis 3 cm Dicke werden in einem geschlossenen Glase gewogen (Pulverisiren ist wegen der Hygroskopicität des Carbids nicht an-

---

1) Dingl. pol. J. 303, 275 u. 296. — 2) Ref.: J. d. Pharm. d'Anvers in Pharm. Centr.-H. 38, 606. — 3) Chemikerzeit. 21, 875—876.

gängig), in die Wolff'sche Flasche gebracht und die Flasche mit den mit Thermometer, Scheidetrichter und Verbindungsrohr mit dem Gasometer versehenen Kautschukstöpseln verschlossen. Aus dem Scheidetrichter läfst man das Wasser tropfenweise zufliefsen; sofort beginnt die Gasentwickelung, wodurch sich Rohr *s* mit Wasser füllt und nun als regulirender Heber wirkt, der in das vorgelegte Wasser in *M* eintauchend das Einsaugen von Luft im Falle einer zeitweiligen Abkühlung des Gases in der Wolff'schen Flasche verhindert. Nach anderthalb Stunden ist die Reaction, während welcher die Temperatur auf 45 bis 55° C. gestiegen ist, beendet, die zerfallene voluminöse Masse ganz von Wasser bedeckt und die Anfangstemperatur wieder erreicht. Darauf wird die Wolff'sche Flasche geschüttelt, *c* geschlossen, *M* und *s* entfernt und *r'* in ein mit 1 Liter Wasser gefülltes Becherglas eingesenkt; darauf wird *c* unter Wasser geöffnet und das dadurch zurückgesaugte Wasser durch fortgesetztes Nachgiefsen einer gemessenen Wassermenge so lange ersetzt, bis die Niveaus constant gleich hoch stehen. Das abgesperrte Gasvolumen steht nun wieder unter Atmosphärendruck bei Anfangstemperatur, so dafs die nach *M* abgeflossene Wassermenge abzüglich des vorgelegten und zurückgesaugten Wassers direct das Volumen des entwickelten Acetylens angiebt. *Hf.*

G. Lunge und Edward Cederentz. Zur Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens und zur Reinigung des letzteren [1]). — Das aus technischem Calciumcarbid erhaltene Gas ist nie reines Acetylen, sondern enthält bis 4 Proc. Verunreinigungen, wie: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff; hiervon sind die beiden ersten Körper als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem sie einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften geben und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Bei der Untersuchung des Calciumcarbids macht die Probenahme einige Schwierigkeit, da bei dem Zerkleinern und Mischen ein erheblicher Theil des Calciumcarbids zersetzt wird; in Folge dessen mufs man sich mit gröberen Stücken in Erbsengröfse begnügen und hiervon, um ein gutes Durchschnittsmuster zu bekommen, 50 bis 100 g zur Untersuchung verwenden. Um das sich hierbei entwickelnde Gas (34,877 Liter für 100 g chemisch reines Calciumcarbid bei 0° und 760 mm Druck) zu fassen, kann man einen Apparat construiren,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 651—655.

bestehend aus einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Blechcylinder, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man ein bis zum Boden führendes und sich dort nach oben umbiegendes festes Rohr verwenden oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwickelungsgefäſs durch ein Kautschukrohr verbunden ist, so daſs die Glocke ungehindert emporsteigen kann. In dem Deckel befindet sich ein Stutzen mit Hahn, durch den das Gas nach Beendigung der Operation ausgetrieben und verbrannt werden kann. Als Sperrflüssigkeit dient mit Acetylen vollständig gesättigtes Wasser oder concentrirte Kochsalzlösung. Zur Zersetzung des Calciumcarbids und Entwickelung des Acetylens kann man entweder einen Apparat anwenden, bei dem das abgewogene Carbid in den Kolben kommt und das Wasser dann einlaufen gelassen wird, oder man beschickt einen Kolben mit Kochsalzlösung und läſst nun vermittelst eines weiten und dicken Gummischlauches das abgewogene Carbid in die Flüssigkeit fallen. Zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffes benutzt man eine Lösung von Natriumhypochlorid; durch dieselbe wird der Phosphorwasserstoff absorbirt und kann die entstandene Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise ausgefällt werden, ohne daſs das nicht verbrauchte Hypochlorit zerstört wird. Man entwickelt das Acetylen in einem $^1/_2$-Liter-Kolben durch langsames Zutropfen von Wasser zu Calciumcarbid; das Gas entweicht durch einen Zehnkugelapparat, welcher 75 ccm einer 2- bis 3 proc. Hypochloritlösung enthält. Bei Anwendung von 50 bis 70 g Carbid ist die Gasentwickelung nach drei bis vier Stunden beendigt. Zum Schluſs füllt man das Entwickelungsgefäſs mit Wasser und saugt Luft hindurch. Zur Bestimmung des Schwefels verwendet man das Filtrat des Ammoniummagnesiumphosphats, indem man nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum fällt. Man kann auch die Hypochloritlösung theilen und in dem einen Theile die Phosphorsäure, in dem anderen Theile die Schwefelsäure direct bestimmen. Die analytische Methode kann auch zur Reinigung des technischen Acetylens dienen und kann hier statt Natriumhypochlorit auch Chlorkalk verwendet werden. *Hf.*

G. Bredig und A. Usoff. Ist Acetylen ein Elektrolyt[1]? — Die Verfasser constatiren, zunächst ohne genauere Zahlenangaben, daſs Acetylen jedenfalls ein äuſserst schwacher Elektrolyt ist, also

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 116—119.

auch eine der schwächsten Säuren. Die Salze des Acetylens, die Carbide, müssen daher in wässeriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sein. Aehnlich wie Acetylen steht auch Aethylenoxyd auf der Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten, ist jedenfalls eine äufserst schwache Base, da seine molekulare Leitfähigkeit bei 25° verschwindend klein ist. Beiläufig wird die interessante Thatsache erwähnt, dafs Calciumcarbid in sehr concentrirter Chlorcalciumlösung ziemlich beständig ist und daher vielleicht als Lösungsanode oder Depolarisator Verwendung finden kann. *Bs.*

Harry C. Jones and Charles R. Allen. The conductivity of solutions of Acetylene in water[1]. — Das aus Acetylenkupfer durch Erhitzen mit einer Cyankalilösung dargestellte Acetylen wurde in auf 0° abgekühltem Wasser gelöst und diese Lösung bei derselben Temperatur für Leitfähigkeitsbestimmungen verwendet. Nach Feststellung der Leitfähigkeit wurde sofort der Gehalt der Flüssigkeit an Acetylen durch Zusatz einer bekannten Menge Silbernitrat und Chlornatrium, und Bestimmung des überschüssigen Chlors, bestimmt. Sowohl die Leitfähigkeits- wie die Gehaltsmessungen werden nur als annähernd richtig betrachtet, ergeben jedoch auf alle Fälle, dafs die molekulare Leitfähigkeit μ mit der Verdünnung wächst. Dies ergiebt sich aus folgenden Werthen von μ bei verschiedener Concentration:

v	417	833	1111	2502
μ_v . . .	29,0	41,0	50,0	77,0

Br.

Forcrand und S. Thomas[2] berichteten über die *Bildung gemischter Hydrate von Acetylen und einiger anderer Gase.* In Gegenwart von Wasser bildet Acetylen bei niedriger Temperatur gemischte Hydrate mit Tetrachlormethan, Chloroform, Aethylenchlorid, Methyljodid, Bromoform, Methylenchlorid u. m. a. Die Hydrate zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Aufbrausen. Auch Aethylen, Schwefeldioxyd und Kohlensäureanhydrid bilden solche Hydrate mit den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe. *Cr.*

William Arthur Bone and John Cannell Cain. The explosion of Acetylene with less than its own volume of oxygen[3]. — Die Verfasser haben Acetylen mit weniger als dem gleichen Volumen Sauerstoff zur Explosion gebracht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$. Der Ueber-

---

[1] Amer. Chem. J. 18, 375—377. — [2] Compt. rend. 125, 109. — [3] Chem. Soc. J. 71, 26—41.

schufs des Acetylens zerfällt in Kohlenstoff und Wasserstoff, wobei jedoch 1 Proc. Acetylen unzersetzt bleibt. Bei Aethylen treten bei dem gleichen Verfahren bis zu 6 Proc. Methan auf. Die Verfasser vermuthen, dafs dies daran liege, dafs bei Aethylen der Zerfall nur bis zur Bildung von Methan und Kohlenstoff, als unmittelbaren Reactionsproducten geht, während Acetylen durch die Erschütterung der Explosion ebenfalls unmittelbar in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Auch kleine Mengen Kohlensäure treten als Reactionsproduct auf. *v. Lb.*

Berthelot und Vieille[1]) berichteten *über die Lösungen des Acetylens und deren explosive Eigenschaften*, besonders auch über die Lösung dieses Kohlenwasserstoffes in Aceton. Sowohl die Tensionen des gelösten Acetylens als seine Neigung zur Detonation und zur Entzündung wurde untersucht. — Es wurde festgestellt, dafs Acetylen weniger gefährlich wird, wenn man es in Aceton löst; der Kohlenwasserstoff verliert dabei seine Explosionsfähigkeit durch innere Entflammung bis zu einem Drucke von 10 kg bei 15°. Das in Aceton gelöste Acetylen wird erst durch innere Entzündung explosiv, wenn der Anfangsdruck 10 kg überschreitet, während gasförmiges Acetylen schon explosiv wird, wenn ein Behälter von 1 Liter Inhalt 2,5 g enthält. Wenn der Anfangsdruck 20 kg erreicht, kann eine vollständige Explosion des Acetylens unter gleichzeitiger Zersetzung des Lösungsmittels eintreten, wobei ein Druck von mehreren Tausend Atmosphären entwickelt wird, und die Metallbehälter selbstverständlich zerbrechen; dies tritt auch ein, wenn der bei niedrigerem Druck gefüllte Behälter beträchtlich erwärmt wird. — Bezüglich des Details wird auf die Originalabhandlung hingewiesen. Weiter machten dieselben[2]) Bemerkungen über *die explosive Zersetzung der Acetylenlösungen*, indem sie die oben erwähnten Explosionserscheinungen von thermochemischen Gesichtspunkten aus betrachteten. *Cr.*

Berthelot und Vieille[3]) untersuchten einige Bedingungen der *Fortpflanzung der Zersetzung des reinen Acetylens.* Wie früher nachgewiesen, wird die an einem Punkte erregte Zersetzung unter normalem Druck durch Acetylen nicht fortgepflanzt, während dies dagegen bei höherem Drucke stattfindet. Die Grenzwerthe der Drucke, von welchen aus die explosiven Eigenschaften des Acetylens gefährlich werden können, lassen sich nicht genau angeben. Bei Versuchen mit Gasmassen in Gefäfsen von 4 bis 25 Liter

[1]) Compt. rend. **124**, 988—996. — [2]) Daselbst, S. 996—1000. — [3]) Daselbst, S. 1000—1004.

Inhalt, dessen Durchmesser fast gleich ihrer Höhe war, liefs sich ein absolut kritischer Druck, unterhalb dessen die Fortpflanzung unmöglich, oberhalb dessen sie sicher wäre, nicht bestimmen, da der Uebergang progressiv erfolgt. Versuche, welche mit Metallröhren von 22 mm Durchmesser und 3 m Länge ausgeführt wurden, gaben negative Resultate, da keine Fortpflanzung hier stattfindet.
Cr.

K. A. Hofmann und F. Küspert[1]) haben *Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen dargestellt.* Durch Einwirkung von reinem Acetylen auf eine absolut alkoholische Lösung von wasserfreiem Cuprichlorid wird *Kupferchlorüracetylen*, $(Cu_2Cl_2)_3C_2H_2$, erhalten. Diese Verbindung bildet farblose, krystallinische, doppelbrechende Nadeln und wird durch Wasser zersetzt, indem dabei explosives Acetylenkupfer gebildet wird. — Eine Verbindung von Cyannickel mit Ammoniak und Benzol entsteht, wenn Leuchtgas auf eine Mischung von Nickelhydroxyd und Ammoniakwasser einwirkt; diese Verbindung bildet einen bläulich weifsen Körper von der Zusammensetzung $NiCy_2.NH_3.C_6H_6$ und wird besser durch Schütteln einer Lösung von Nickelcyanid in concentrirtem Ammoniakwasser mit Benzol dargestellt; sie giebt beim Kochen mit Wasser Benzol ab. Wenn Ammoniak nicht vorhanden ist, reagirt Nickelcyanid nicht mit Benzol. *Cr.*

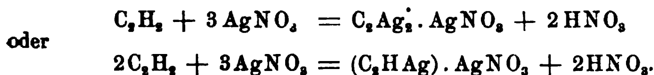
H. G. Söderbaum. Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze[2]). — Wenn man in eine lauwarme Lösung von 1 bis 2 g Kupfersulfat oder Nitrat in 100 bis 200 ccm Wasser und 10 bis 20 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,96) Acetylen einleitet, so wird in 15 bis 30 Minuten alles Kupfer gefällt. Der erhaltene schwarze flockige Niederschlag mufs im Vacuum getrocknet werden, um die Aufnahme von Sauerstoff zu verhindern. Er besitzt eine Zusammensetzung (66,55 Proc. Cu, 26,59 Proc. C und 0,71 Proc. H), welche der Formel $C_{17}Cu_8H_4O_3$ oder $C_6Cu_3H_2O$ entspricht. Die Verbindung, welche kurz als Kupferacetylid bezeichnet wird, explodirt beim Erhitzen im Trockenschrank mit dumpfem Knall und unter Funkensprühen oberhalb 80°, zuweilen schon bei 70 bis 80°. Auch mit mäfsig verdünnter Salpetersäure und mit concentrirter Schwefelsäure reagirt sie explosionsartig. Permanganat wirkt in alkalischer Lösung oxydirend, ohne dafs Oxalsäure sich bildet. Verdünnte Säuren liefern wenig Acetylen und reichliche Mengen einer schwarzen humusartigen Substanz, welche die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_4O_3$ besitzt. Ver-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 204—207. — [2]) Ber. 30, 760.

dünnte Salpetersäure liefert eine ebenfalls humusartige, aber stickstoffhaltige Substanz. Ein ähnlicher, nur etwas beständigerer und kupferärmerer Niederschlag wird aus ammoniakalischer Chlorkupferlösung erhalten. Kupfersalze schwacher Säuren, wie Kupferacetat, werden auch in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung von Acetylen zerlegt, wenn auch nur langsam. Der erhaltene, in fein vertheiltem Zustande sammetschwarze Niederschlag enthält 67,03 Proc. Cu, 25,19 Proc. C und 0,50 Proc. H, entsprechend der Formel $3\,C_8Cu_4O + 2\,H_2O$. Diese Substanz ist völlig luftbeständig und viel weniger explosiv wie die oben beschriebene; nur beim schnellen Erhitzen verpufft sie unter Feuererscheinung, beim langsamen Erwärmen kann sie auf 200° erhitzt werden, läuft dabei stahlblau an und wird beim ferneren Erhitzen über freier Flamme nunmehr ganz ruhig zersetzt. Mit Salzsäure giebt diese Substanz einen humusartigen Rückstand, welcher 77,4 Proc. C und 2,18 Proc. H enthält. *H.*

Brevans[1]) bemerkte, dafs das aus Calciumcarbid erhaltene Acetylen, wenn es durch eine Lösung von Kupfersulfat, welche sich in drei nach einander aufgestellten Waschflaschen befindet, geleitet wurde, in den ersten drei Stunden keine bemerkbare Wirkung hervorbrachte; nach zwölf Stunden war aber in den ersten Flaschen ein schwarzbrauner Niederschlag entstanden, dessen Menge sich in acht Tagen vermehrte. Dieses Product explodirt beim Stofsen, Reiben oder Erhitzen, und scheint aus einem Gemisch von Kupfersilicid, Kupferphosphid, Acetylencuprosulfat und Kupferacetylid zu bestehen, und seine Bildung hängt von der Gegenwart von Ammoniak im rohen Acetylengas ab. Der Niederschlag in der zweiten Flasche ist weniger explosiv, der in der dritten Flasche ist nicht explosiv. *Cr.*

R. Chavastelon[2]) untersuchte die *Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat.* Durch die Einwirkung eines Stromes von Acetylen auf ein bestimmtes Volumen einer wässerigen, titrirten Silbernitratlösung wird die neutrale Flüssigkeit sauer, indem Salpetersäure frei gemacht und ein weifser Niederschlag gebildet wird; die Beobachtungen, welche genauer beschrieben sind, berechtigen zu der Annahme, dafs die Reaction nach einer der folgenden Gleichungen verläuft:



$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = C_2Ag_2 . AgNO_3 + 2\,HNO_3$$

oder

$$2C_2H_2 + 3AgNO_3 = (C_2HAg) . AgNO_3 + 2HNO_3.$$

---

[1]) J. Frankl. Inst. 143, 76—77. — [2]) Compt. rend. 124, 1364—1366.

Demnach wird eine bestimmte Menge Salpetersäure durch die Einwirkung von 1 oder 2 Mol. Acetylen frei gemacht. — Wenn ein bestimmtes Volumen Acetylen auf ein bekanntes Gewicht einer titrirten, wässerigen Silbernitratlösung wirkt, reagirt 1 Mol. Acetylen auf 3 Mol. Silbernitrat, wobei 2 Mol. Silbernitrat von dem Kohlenwasserstoff zersetzt und 1 Mol. addirt wird, indem die Verbindung $C_2Ag_2 . AgNO_3$ entsteht. Mit einer alkoholischen Lösung erhält man dieselben Resultate. Läfst man Acetylen oder Ammoniak in der Wärme auf die Verbindung $C_2Ag_2 . AgNO_3$ längere Zeit einwirken, so wird Silbernitrat abgespalten und es bildet sich C_2Ag_2; diese Verbindung wird auch gebildet, wenn Acetylen auf eine ammoniakalische Silbernitratlösung einwirkt. *Cr.*

G. Arth[1]) untersuchte die *Einwirkung von Acetylen auf Silbernitrat.* Bei dieser Einwirkung entsteht wahrscheinlich zuerst die Verbindung $C_2Ag_2 . AgNO_3$, welche schliefslich in C_2Ag_2 übergeht; dabei bildet sich ein gelbes Zwischenproduct von unbekannter Constitution, welches auch in Gegenwart von Ammoniak entsteht. Die Silberverbindung löst sich leicht in einer concentrirten Cyankaliumlösung unter Acetylenbildung: $C_2Ag_2 + 4KCN + 2H_2O = 2KAg(CN)_2 + C_2H_2 + 2KOH$; ebenso verhält sich die Verbindung $C_2Ag_2 . AgNO_3$. *Cr.*

Chavastelon. Ueber ein Verfahren zur Bestimmung des Acetylens, anwendbar für die Kohlenwasserstoffe der Formel R–C≡C–H[2]). — Nach einer früheren Mittheilung besteht zwischen Acetylen und Silbernitrat folgende Reaction: $C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 . NO_3Ag + 2HNO_3$. Aus der frei werdenden Salpetersäure wird man demnach das Gewicht oder Volumen des in Reaction getretenen Acetylens bestimmen können. Kennt man 1. das Volumen, die Temperatur und den Druck des Acetylens oder des Gasgemisches; 2. das Volumen und den Säuregehalt am Schlufs des Versuches, so kann man die Berechnung ausführen. Der Gebrauch des Absorptionseudiometers von Raoult führt leicht zum Ziel. Das Verfahren ist für die Kohlenwasserstoffe von der Formel R–C≡C–H anwendbar und ist für diese der Verlauf der Reaction der folgende: $R{-}C{\equiv}C{-}H + 2AgNO_3 = R{-}C{\equiv}C{-}AgNO_3 + NO_3H$. *Hf.*

Edward H. Keiser. The preparation of allylene, and the action of magnesium upon organic compounds[3]). — Erhitzt man gepulvertes Magnesium in Dämpfen verschiedener Alkohole, so

[1]) Compt. rend. 124, 1534, vgl. Chavastelon. — [2]) Compt. rend. 125, 245—246. — [3]) Amer. Chem. J. 18, 328—332.

wird unter Aufglühen des Metalls eine schwarze, zusammenhängende Masse gebildet, die mit Wasser (zweckmäfsig unter Zusatz von Chlorammonium) behandelt, Wasserstoff und Allylen liefert. Der Verfasser liefs die Dämpfe verschiedener Alkohole (Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Amyl-Alkohol, zwei iso-Amyl- und zwei iso-Octyl-Alkohole) auf Magnesium (in einem im Verbrennungsofen befindlichen eisernen Rohr) einwirken, und fand bei der Untersuchung der aus dem Rohr austretenden Gase, dafs dieselben zum gröfsten Theil aus Wasserstoff, zum geringeren aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (etwa in gleichen Mengen) bestanden, und nur ganz wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure enthielten, so dafs der Schlufs gezogen werden kann, dafs sich das Magnesium mit dem Sauerstoff unter Freiwerden von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen verbindet; mit einem Theile der Kohlenwasserstoffe verbindet es sich zu Magnesiumallyl (die schwarze Masse enthält 0,3 bis 0,4 Proc. Wasserstoff); erhitzt man Magnesium in Kohlenoxyd oder Kohlensäure, so wird bei gleicher Behandlung nur spurenweise Allylen erhalten. Vom Wasserstoff wird Allylen durch Absorption in ammoniakalischer Silberlösung getrennt, wobei Allylsilber sich bildet; analog entsteht eine Kupfer- und Quecksilberallylverbindung. Die gröfste Ausbeute an Allylen giebt auf diesem Wege Magnesium und Acetondampf. *Br.*

J. Jocicz. Untersuchungen über das Methylallen [1]). — Nach Faworsky kann alkoholisches Kali auf Diäthylen- und Acetylenderivate in folgender Weise wirken:

$$\text{I.}\quad R.CH_2.C\vdots CH + C_2H_5OH = R.CH_2.C(OC_2H_5):CH_2 = R.CH:C:CH_2 + C_2H_5OH.$$

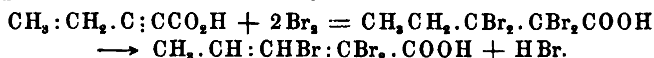
$$\text{II.}\quad R.CH:C:CH_2 + C_2H_5OH = R.CH:C(OC_2H_5).CH_3 = R.C\vdots C.CH_3 + C_2H_5OH.$$

$$\text{III.}\quad R_2CH.C\vdots CH + C_2H_5OH = R_2CH.C.(OC_2H_5).CH_2 = R_2.C:C:CH_2 + C_2H_5OH.$$

Die intermediären Aether sind vom Allen, Allylen und Dimethylallen dargestellt worden, aber ihre Zersetzung erfolgt meist in einer ganz anderen Richtung. Verfasser hat die Reaction II. am Methylallen geprüft. Zu dem Zwecke wurden 9 g Methylallen mit alkoholischem Kali neun Stunden auf 170° erhitzt. Es wurde dabei Dimethylacetylen, aber keine intermediären Aether erhalten: $CH_3CH:C:CH_2 \longrightarrow CH_3C\vdots C.CH_3$. Behandelt man Methylallen mit metallischem Natrium in ätherischer Lösung, so lagert sich

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 39, 90—97; Chem. Centr. 68, I, 1011—1012.

das Natrium an: $3\,CH_3CH:C:CH_2 + 2\,Na = 2\,CH_3.CH_2C:CNa + C_4H_8$. Die gebildete gelbliche Kruste setzte sich mit Wasser zu Aethylacetylen um. Leitet man über Natriumäthylacetylen trockene Kohlensäure, so erhält man das Natriumsalz der Aethylacetylencarbonsäure. Das Silbersalz ist ein voluminöser, im trockenen Zustande explosiver Niederschlag, der leicht Kohlensäure unter Bildung von Aethylacetylensilber abspaltet. Es wurden 2 Mol. Brom angelagert, wovon das eine Atom Brom leicht wieder abgespalten wird unter Bildung der Tribromsäure:



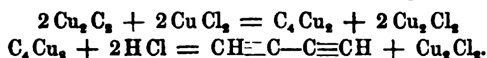
$$CH_3:CH_2.C:CCO_2H + 2\,Br_2 = CH_3CH_2.CBr_2.CBr_2COOH$$
$$\longrightarrow CH_3.CH:CHBr:CBr_2.COOH + HBr.$$

Stereoisomere Formen der Dibromide sind nach der Theorie wahrscheinlich, konnten aber bei der geringen Menge der vorhandenen Substanz nicht nachgewiesen werden. *Mr.*

A. A. Noyes and W. Tucker. Formation of Diacetylenyl (Butadinine) from Copper Acetylene [1]. — Reboul (Compt. rend. 54, 1229) erhielt beim Einleiten des aus Kupferacetylid entwickelten Acetylens in Brom 6 bis 8 Proc. einer krystallinischen Verbindung, die er jedoch nicht weiter untersuchte. Sabanejeff (JB. f. 1877, S. 399) erkannte, dafs dieser Verbindung nach Analyse und Molekulargewicht die Formel $C_4H_2Br_2$ zukomme. Den Verfassern gelang es nicht, diesen krystallinischen Körper zu bekommen, als sie Acetylen aus Calciumcarbid auf Brom einwirken liefsen, wohl aber gab Acetylen aus Kupferacetylid 2 bis 4 Proc. der festen Verbindung. Auch bei der Zersetzung des Kupferacetylids mit Cyankalium trat dieser Körper auf. Setzte man dagegen zu dem Kupferacetylid metallisches Kupfer, so war die Bildung der festen Bromverbindung nicht zu beobachten. Verfasser nahmen daher an, dafs bei der Entwickelung des Acetylens aus seiner Kupferverbindung durch den Sauerstoff der Luft ein gasförmiges Oxydationsproduct entsteht, das mit Brom eine feste Verbindung giebt. Bestätigt wurde diese Ansicht dadurch, dafs die Ausbeute an festem Bromproduct stieg, wenn dem Kupferacetylid Cuprichlorid zugesetzt und darauf mit Wasser erhitzt wurde. Das Cuprichlorid wurde dabei reducirt. Das Bromid krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Tafeln, Schmelzp. 183,5°; oberhalb des Schmelzpunktes tritt Zersetzung ein. Da der zu diesem Bromid gehörige Kohlenwasserstoff durch Oxydation aus dem Acetylen entstanden ist, so kann derselbe kein Polymerisationsproduct des Acetylens etwa der Formel C_4H_4 sein. Da ferner

[1] Amer. Chem. J. 19, 123—128.

das aus dem Kupferacetylid sich entwickelnde Gas sich vollständig in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung löst, so mufs auch der Bestandtheil, der die feste Bromverbindung giebt, eine dreifache Bindung enthalten und ist demnach wahrscheinlich Diacetylenyl oder Butadinin, C_4H_2, das nach der Gleichung entsteht:



$$2\,Cu_2C_2 + 2\,CuCl_2 = C_4Cu_2 + 2\,Cu_2Cl_2$$
$$C_4Cu_2 + 2\,HCl = CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + Cu_2Cl_2.$$

Dafs dieser Kohlenwasserstoff sich nur mit 6 statt mit 8 At. Brom verbindet, findet darin sein Analogon, dafs auch das Tetrabromäthylen C_2Br_4 das Endproduct der Bromirung ist. Das Diacetylenyl aus dem Gasgemenge zu isoliren, gelang nicht. Durch Abkühlen wurde zwar eine bei 40 bis 50° siedende Flüssigkeit erhalten, die mit Brom das Diacetylenylhexabromid gab, die aber auch eine Chlorverbindung enthielt, von der der Kohlenwasserstoff nicht getrennt werden konnte. *Bru.*

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

H. Lloyd Snape. Magnesiumnitrid als Reagens [1]. — Es sollte geprüft werden, ob Stickstoffmagnesium sich verwenden lasse, um Chlor, Sauerstoff, oder andere negative Elemente in organischen Verbindungen durch Stickstoff zu ersetzen, z. B. nach den Gleichungen:

1. $2\,CHCl_3 + Mg_3N_2 = 3\,MgCl_2 + 2\,HCN$,
2. $C_2Cl_6 + Mg_3N_2 = 3\,MgCl_2 + C_2N_2$,
3. $3\,C_6H_5.COH + Mg_3N_2 = 3\,MgO + (C_6H_5.CH)_3N_2$.

In keinem Falle wurde die in der Gleichung stehende Stickstoffverbindung erhalten. *Chloroform* wurde nicht angegriffen bei Temperaturen, welche Cyanwasserstoff unzersetzt erträgt; bei höherer Temperatur erfolgte heftige Reaction unter Entbindung von Wasserstoff, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2\,CHCl_3 + Mg_3N_2 = 3\,MgCl_2 + 2\,C + N_2 + H_2$. *Hexachloräthan* und *Benzaldehyd* wurden ebenfalls nicht verändert bei Temperaturen unter dem Zersetzungspunkt der erwarteten Stickstoffverbindungen. Wenn Stickstoffmagnesium mit Benzaldehyd auf 240° erhitzt wird, so entsteht ein stickstoffhaltiges Reactionsproduct, $(C_6H_5.C)_4N_2$, das sich identisch mit Laurent's *Amaron* [2] und mit dem *Tetraphenylazin* von Japp und Burton [3] erwies. *O. H.*

[1] Chem. Soc. J. 71, 526—528. — [2] Ann. Chem. 52, 356. — [3] JB. f. 1887, S. 1131.

P. Villard. Experimentaluntersuchung über die Hydrate der Gase [1]). — Aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung werden an dieser Stelle diejenigen Resultate mitgetheilt, welche sich vorzugsweise auf die Halogenderivate beziehen. Das *Hydrat* des *Methylchlorids* [2]) ist nach der Formel CH_3Cl, $6 H_2O$ zusammengesetzt. Es krystallisirt regulär und ruft durch Berührung die Krystallisation der Hydrate von Stickstoffoxydul und Schwefeldioxyd hervor, besitzt also wahrscheinlich mit diesen übereinstimmende Constitution. Gasförmiges oder flüssiges Methylchlorid verbindet sich mit flüssigem Wasser selbst unter 0° nicht direct. Das Hydrat entsteht erst bei heftigem Umschütteln oder bei localer Abkühlung bis zum Gefrieren. Das Chlormethyl verbindet sich unmittelbar mit Eis; daher regt letzteres die Krystallisation ebenso wirksam an, wie das krystallisirte Hydrat selbst. — *Hydrate von Flüssigkeiten.* Bei diesen ist in der Regel etwas über 0° oder selbst schon bei 0° die Dissociationsspannung gröſser als die Maximaldampftension der betreffenden Flüssigkeiten. Dann fehlt aber das sicherste Anzeichen für die Bildung eines Hydrates, nämlich daſs der feste Körper noch über 0° beständig ist. Wenn man jedoch ein indifferentes Gas (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft) unter hohem Druck zu Hülfe nimmt, so gelingt die Erzeugung und Conservirung der Hydrate auch noch bei Temperaturen, für welche die Dampftension kleiner ist als die Dissociationsspannung. Das *Hydrat* des *Aethylchlorids* [3]) bildet sich bei 0° unter den gleichen Bedingungen wie das Methylchloridhydrat; aber wenn es nur mit seinen Zersetzungsproducten in Berührung ist, zersetzt es sich bei 4°. In Gegenwart eines comprimirten Hülfsgases läſst es sich bei gewöhnlicher Temperatur conserviren. Der nothwendige Druck hängt nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Natur des Hülfsgases ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Temperaturen	Wasserstoff Atm.	Stickstoff Atm.	Sauerstoff Atm.
+ 5,5°	23	—	2,5
+ 6,0	40	—	—
+ 8,0	—	12	8
+ 15,5	—	55	38

Ein bloſs mechanischer Druck ohne Anwendung eines Hülfsgases verhindert die Zersetzung des Hydrates nicht. Das Chloräthyl-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 289—394 (hier S. 377—380 und 383—389); vgl. diesen JB., Anorg. Chem. — [2]) JB. f. 1888, S. 181. — [3]) JB. f. 1890, S. 871.

hydrat krystallisirt regulär wie die Gashydrate und bewirkt die Krystallisation des Schwefeldioxydhydrates. — Das *Hydrat* des *Methyljodides* [1]) kann unter gewöhnlichem Druck bis gegen + 5° und in comprimirter Luft von 100 Atm. Druck bis 18° erhalten werden. Die Krystalle wirken nicht auf das polarisirte Licht und scheinen mit den Gashydraten isomorph zu sein. — *Methylenchloridhydrat* hält sich unter gewöhnlichem Druck bis +2°, unter höherem Stickstoff- oder Sauerstoffdruck auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Temperaturen		Stickstoff Atm.	Sauerstoff Atm.
+ 8°	Zerstörung der Krystalle	23	15
	Schnelle Bildung der Krystalle	25	18
+ 15,5°	Zerstörung der Krystalle	75	55
	Schnelle Bildung der Krystalle	100	70

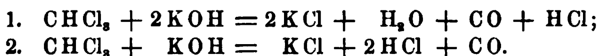
Chloroformhydrat [2]) läſst sich in comprimirter Luft leicht bei gewöhnlicher Temperatur darstellen und aufbewahren; es ist mit den übrigen Hydraten isomorph. — Das *Hydrat* des *Aethylidenchlorids* entsteht unter gewöhnlichem Druck leicht bei 0° und hält sich unter einem Luftdruck von 100 Atm. bis zu gewöhnlicher Temperatur. Ebenso verhält sich das *Chloräthylen*, C_2H_3Cl. Die Hydrate der folgenden Verbindungen entstehen auch bei 0° nur unter dem Druck von Hülfsgasen. *Schwefelkohlenstoff* bildet unter dem Luftdruck von 50 Atm. zwischen 0 und 1° ein krystallinisches Hydrat. Unter einem Sauerstoffdruck von 80 Atm. hält es sich bis + 7°. — *Aethylenchlorid* giebt in comprimirter Luft ein Hydrat, das sich unter 100 Atm. Druck bis + 18° hält. Das Hydrat des *Aethyljodids* hält sich bis + 8° unter 100 Atm. Stickstoffdruck, *Aethylbromidhydrat* in Stickstoff von 60 Atm. bis + 13°. In comprimirtem Stickstoff zersetzt sich das Hydrat des *Kohlenstofftetrachlorids*, CCl_4, bei + 14° unter 45 Atm. und bildet sich rasch zurück bei 60 Atm. In allen Fällen, in denen die Krystallform der Flüssigkeitshydrate untersucht werden konnte, stimmte sie mit derjenigen der Gashydrate überein. Verfasser vermuthet daraufhin, daſs alle diese Verbindungen nach der allgemeinen Formel $M + 6H_2O$ zusammengesetzt seien. *O. H.*

Ida Welt. Ueber das Verhalten von Dihalogeniden gegen alkoholisches Kali [3]). — Hexylenbromid, $C_6H_{12}Br_2$, aus Mannithexylen, siedet unter 12 mm Druck bei 78°. Mit alkoholischem Kali liefert es gleichzeitig zwei Producte, die man durch lang-

[1]) Vgl. JB. f. 1880, S. 473; f. 1890, S. 871. — [2]) JB. f. 1885, S. 721. — [3]) Ber. 30, 1493—1496.

sames Abdestilliren des flüchtigeren Theils in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd leicht von einander trennen kann. Der flüchtigere Antheil besteht aus *Butylacetylen*, C_4H_9–C : CH, das bei 70,5 bis 72° siedet und mit alkoholischem Silbernitrat einen weifsen, krystallinischen, getrocknet leicht verpuffenden Niederschlag giebt. Das weniger flüchtige Product ist das bekannte Bromhexylen [1]), $C_6H_{11}Br$. Aus diesen Resultaten schliefst Verfasserin, dafs das Mannithexylen, entgegen der bisherigen Ansicht, mindestens theilweise aus *Normalhexylen*, $CH_3(-CH_2)_3 . CH : CH_2$, bestehe [2]). — Aus n-Heptylbromid oder n-Heptyljodid entsteht mit alkoholischem Kali Heptylen nur in Spuren. Das Hauptproduct ist *Aethylheptyläther*, $C_7H_{15} . O . C_2H_5$, vom Siedepunkt 166°. Am besten gewinnt man den Kohlenwasserstoff durch trockene Destillation von *Palmitinsäureheptylester* bei 350° in einer Kohlensäureatmosphäre [3]). Der krystallinische Ester spaltet sich glatt in Palmitinsäure und *Heptylen*, C_7H_{14}. Dieses siedet bei 95° und giebt mit Brom ein Heptylenbromid, welches unter 15 mm bei 105 bis 107° überdestillirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 70° liefert das Dibromid einerseits *n-Amylacetylen*, C_5H_{11} . C : CH, vom Siedepunkt 100 bis 101°, andererseits eine ungefähr äquivalente Menge unangegriffenes *Bromheptylen*, das unter 95 mm bei 99 bis 101° destillirt. Den nämlichen Kohlenwasserstoff bekommt man beim Kochen von Oenanthylidenchlorid mit alkoholischem Kali. Daneben bleibt aber stets unverändertes *Chlorönanthylen*, $C_7H_{13}Cl$, vom Siedepunkt 148° übrig, welches selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 100° nicht zersetzt wird. *O. H.*

A. Desgrez. Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse [4]). — Wird *Chloroform* (10 g) mit einer verdünnten Kaliumhydratlösung (50 g KOH auf 400 g Wasser) in der Kälte zusammengebracht, so zerfällt es unter Bildung einer grofsen Menge *Kohlenoxyd* nach den Gleichungen:



$$1.\ CHCl_3 + 2KOH = 2KCl + H_2O + CO + HCl;$$
$$2.\ CHCl_3 + KOH = KCl + 2HCl + CO.$$

Als Nebenproducte bilden sich hierbei *ameisensaures* und *kohlensaures Kalium*. Belichtung, sowie mäfsige Wärme beschleunigen diese Reaction. Ebenso verhalten sich *Bromoform* und *Chloral*

---

[1]) JB. f. 1874, S. 353; f. 1878, S. 379. — [2]) Dann sollte es aber bei der Oxydation Valeriansäure liefern, was nach Hecht, JB. f. 1878, S. 377, nicht der Fall ist. — [3]) Vgl. Krafft, JB. f. 1883, S. 529. — [4]) Compt. rend. 125, 780—782.

gegen verdünnte Kalilauge, *Jodoform*, *Methyl-* und *Phenylchloroform*, *Methylenchlorid* und *Kohlenstofftetrachlorid* werden auf diese Weise nicht zersetzt. Die beschriebene Zersetzung des Chloroforms ermöglicht dessen leichten Nachweis in toxikologischer Hinsicht. *Se.*

A. Seyda. Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Chloroform in Leichentheilen [1]). — Die für Chloroform charakteristische rothe Farbenreaction beim Erwärmen desselben mit Resorcinlösung und Alkali wird durch andere zu berücksichtigende, flüchtige Stoffe nicht beeinträchtigt und ist sehr stabil. Die zertheilten Leichenbestandtheile werden in einem geräumigen Kolben mit weinsäurehaltigem Wasser zu einem schwach sauren Brei angerührt, worauf mit Wasserdampf destillirt und das Destillat in einem 50 ccm-Kölbchen aufgefangen wird. Ist drei Viertel desselben gefüllt, so wechselt man die Vorlage und überzeugt sich, dafs das Destillat keine Chloroformreaction mehr giebt. Man füllt auf 50 ccm auf und erhitzt je 10 ccm mit 2 ccm 10 proc. Resorcinlösung und 1 ccm 25 proc. Natronlauge 10 Minuten auf 80°. Gleichzeitig behandelt man Vergleichsproben, die aus einer 0,14 g Chlorhydrat (= 0,1 g Chloroform) im Liter enthaltenden Lösung durch Verdünnen von 1, 2,5, 5, 7,5 ccm auf 10 ccm hergestellt werden, in derselben Weise und prüft nach 10 Minuten colorimetrisch. *Bl.*

A. Béhal u. M. François. Untersuchung des Chloroforms [2]). — Um eine Zersetzung des Chloroforms zu verhindern, wird demselben etwas Alkohol zugesetzt. Krystalle, die sich beim Abkühlen aus Chloroform abscheiden, bestehen nach den Untersuchungen der Verfasser aus Eis. Alle Sorten des Handelschloroforms krystallisiren zwischen — 20 und — 40°. Die gesammelten als Eis erkannten Krystalle stammen aus dem Chloroform, denn der demselben zugesetzte ganz wasserfreie Alkohol entzieht das Wasser dem Chloroform und das Wasser scheidet sich dann bei der niederen Temperatur ab. Dafs diese Krystalle aus Wasser bestanden, wurde mittelst Ammoniumquecksilberjodid erkannt. Dasselbe wird in Berührung mit Wasser leicht zersetzt, wobei seine gelbe Farbe in Roth umschlägt. Chloroform sowohl als auch 95 proc. Alkohol reagiren nicht mit dem Doppelsalz. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes haben Verfasser ein von Nicloux

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3, 333—337; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 815. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 5, 417—424; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1258—1259.

angegebenes Verfahren in folgender Weise abgeändert. Sie verwendeten eine Lösung von Kaliumdichromat, die 16,97 g Salz im Liter enthält. Für die Bestimmung selbst benutzen sie ein Rohr, das mit Kugel und eingeschliffenem Stopfen versehen ist und am unteren Ende mit einem Glashahn abschliefst. In dieses Rohr bringen sie 10 ccm des auf Alkohol zu prüfenden Chloroforms, schütteln zunächst mit 4 ccm concentrirter Schwefelsäure, lassen die Säure nach dem Absitzen ab und wiederholen das Auschütteln noch einige Male mit je 2 ccm Säure, so dafs im Ganzen 10 ccm Schwefelsäure hierzu verbraucht werden. Die Säure, welche den Alkohol dem Chloroform entzieht, wird mit 40 ccm Wasser so lange destillirt, bis man 20 ccm Destillat hat, dann werden 5 ccm davon mit der obigen Dichromatlösung titrirt. Der Alkohol wird hierbei zu Essigsäure oxydirt: 2 ccm der Dichromatlösung entsprechen 0,01 ccm Alkohol. Zum Ausschütteln und Abmessen des Chloroforms diente der oben angedeutete Apparat. Nach Ansicht der Verfasser solle man zum Conserviren des Chloroforms nicht mehr als 5 bis 10 ccm absoluten Alkohol pro Liter Chloroform zufügen. Ferner verlangen Verfasser als Probe für das Chloroform, dafs es nach dem Ausschütteln mit Schwefelsäure bei 60,8° siede, das spec. Gew. 1,500 bei 15° besitze, bei — 40° keine Krystalle absetze und von krystallisirter Chromsäure nicht gefärbt werde. Die Fuchsinprobe wird von den Verfassern verworfen. *Tr.*

W. Schmitz-Dumont. Ueber Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. Ueber Reinigung des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffs und über eine Reaction des Tetrachlorkohlenstoffs [1]). — Nach Aufzählung der bekannt gewordenen Verfahren zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs beschreibt Verfasser seine eigenen Versuche. Zunächst versucht er den Schwefelkohlenstoff als Xanthogenat abzuscheiden, dieses mit Permanganat zu oxydiren und die Schwefelsäure als Baryumsulfat zu wägen. Die Oxydation geht gut, das gebildete Mangansalz macht sich nicht störend geltend, aber die Bildung des Xanthogenats erfolgte nicht ganz quantitativ. Hingegen konnte durch Zusatz von Bleiacetat zur alkalischen alkoholischen Lösung des Schwefelkohlenstoffs aller Schwefel gefällt werden; das sich in der Kälte abscheidende Bleixanthogenat verwandelte sich in der Wärme in Schwefelblei, das abfiltrirt und mit Bromsalzsäure oxydirt wurde, worauf das Bleisulfat mittelst Natriumacetat gelöst, und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt wurde.

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 487—488 und 510—511.

Schneller als dieses Verfahren ist das nachstehende ausführbar, dem folgende Reactionen zu Grunde liegen:

I. $CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S$

II. $H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O$

III. $CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = CO(C_6H_5NH)_2 + Ag_2S$.

Die Lösung des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol wird mit genügendem Ueberschufs an 5 proc. alkoholischer Silberlösung und mit Anilin versetzt und im bedeckten Becherglase 30 Minuten auf 50 bis 60° erwärmt; das abgeschiedene Schwefelsilber, das mit etwas metallischem Silber verunreinigt ist, wird mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze wird unter schwachem Ansäuern mit Salpetersäure gelöst und die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Dieses Verfahren ist auch mit demselben guten Erfolge ausführbar, wenn der Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff gelöst ist. Nach diesem Verfahren wurde in allen, als rein bezogenen Chlorkohlenstoffproben bis 4 Proc. Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. Auch aus Gasen konnte nach dieser Methode Schwefelkohlenstoff abgeschieden werden, wenn das Gas durch die auf 60° erwärmte Lösung von Silbernitrat und Anilin in Alkohol geleitet wurde. Verfasser beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Schwefelkohlenstoff enthaltendem Chlorkohlenstoff durch Schütteln mit geringen Mengen alkoholischen Kalis, und mehrmaliges Wiederholen mit neuen Mengen dieses Reagens nach jedesmaliger Behandlung mit Wasser, Entfernung des Alkohols durch Schütteln mit Wasser, Trocknen über Natrium und Destilliren über Paraffin. Chlorkohlenstoff reagirt mit Phenylhydrazin unter Bildung von gewöhnlichem und von bisher nicht beschriebenem basischem Phenylhydrazinchlorhydrat. Diese Reaction verhindert die analytische Verwendbarkeit der Fällung des Schwefelkohlenstoffs in Form von phenylsulfocarbaminsaurem Phenylhydrazin aus Chlorkohlenstofflösung. *Bl.*

A. Mouneyrat. Wirkung des Chlors auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Wenn man unter sorgfältiger Eiskühlung 500 g wasserfreies Chloral nach und nach mit 150 g trockenem, feinpulverigem Aluminiumchlorid mischt, wird die Masse fest. In ein Paraffinbad von 75 bis 80° gebracht, verflüssigt sie sich in vier bis fünf Stunden, wonach man weitere 100 g Aluminiumchlorid zusetzt. Sobald dieses flüssig geworden ist, leitet man trockenes Chlor ein, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

---

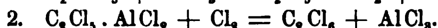
[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 794—796; vgl. Gautier, JB. f. 1885, S. 1294; Combes, JB. f. 1887, S. 628.

Die abermals fest gewordene Masse wird in kleinen Portionen in Wasser geworfen, wobei sich Chlorwasserstoff und etwas Kohlenoxychlorid entwickeln, *Hexachloräthan* C_2Cl_6 aber ungelöst bleibt. Durch Aufnehmen in Aether, Trocknen mit Chlorcalcium, Abdestilliren des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes wird es gereinigt. Die Reaction ist als Darstellungsmethode für Perchloräthan zu empfehlen, da man 75 bis 80 Proc. des Chlorals davon erhält. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Pentachloräthan nach der Gleichung $3\,CCl_3\,.\,CHO + 2\,AlCl_3 = 3\,CCl_3\,.\,CHCl_2 + Al_2O_3$, und dieses geht durch die Wirkung des Chlors bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Hexachloräthan und Chlorwasserstoffsäure über. *O. H.*

A. Mouneyrat. Wirkung des Broms auf Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Wenn man auf gleiche Weise wie in dem vorausgehenden Referat Chloral mit Aluminiumchlorid behandelt, dann aber *Brom* zusetzt, so lange dasselbe absorbirt wird, so entsteht kein Chlorbromderivat, sondern ebenfalls *Hexachloräthan*, freilich in viel geringerer Ausbeute. Die Anwendung von Jod statt des Broms führt zu dem gleichen Resultat. *O. H.*

A. Mouneyrat. Wirkung des Chlors auf Pentachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid [2]). — Pentachloräthan, aus Chloral und Phosphorpentachlorid bereitet [3]), wird in zerstreutem Tageslicht bei 70° von durchgeleitetem trockenem Chlorgas nicht verändert. Wenn es aber mit einem Fünftel seines Gewichtes Aluminiumchlorid vermischt der gleichen Behandlung unterworfen wird, so verwandelt es sich leicht und mit nahezu theoretischer Ausbeute in *Hexachloräthan*. Die Reaction ist eine treffliche Darstellungsmethode für Perchloräthan, zumal sich keinerlei theerige Nebenproducte wie in der aromatischen Reihe bilden. Das Chloraluminium ist sonach ein sehr energisches Chlorirungsmittel. Auf Grund der Beobachtung, dafs Chloral mit Aluminiumchlorid allein bei 70° schon Chlorwasserstoff entwickelt, vermuthet Verfasser, dafs die Chlorirung in folgenden zwei Phasen verlaufe:


1. $C_2HCl_5 + AlCl_3 = C_2Cl_5\,.\,AlCl_2 + HCl$;


2. $C_2Cl_5\,.\,AlCl_2 + Cl_2 = C_2Cl_6 + AlCl_3$.

Mouneyrat. Wirkung des Chlors auf Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid [4]). — Bei dieser Reaction wird nicht nur der Wasserstoff, sondern alsbald auch sämmtliches Brom durch Chlor ersetzt, sonach abermals *Hexachloräthan* er-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 796—797. — [2]) Daselbst, S. 797—799. — [3]) Paternò, JB. f. 1869, S. 505. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 799—801.

zeugt. Das gleiche Product entsteht endlich auch aus Aethylenbromid. *O. H.*

Fréd. Swarts. Ueber einige Fluorbromderivate mit C_2; I. Mittheilung [1]). — Als Ausgangsmaterial diente Acetylentetrabromid, welches aus Acetylen und Brom dargestellt und durch Destillation unter 30 mm Druck gereinigt worden war. 3 Mol. Tetrabromid wurden mit 1 Mol. Antimonfluorür $SbFl_3$ und $^1/_2$ Mol. Brom in einem Platinapparat 20 Stunden lang am Rückflufskühler auf 130° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde von dem auskrystallisirten Antimonbromür getrennt, mit Salzsäure, Weinsäure, schwefligsaurem Natrium und Wasser gewaschen, getrocknet und anfangs bei gewöhnlichem, später bei vermindertem Druck destillirt. Durch fractionirte Destillation konnten daraus zwei Verbindungen isolirt werden, nämlich 1. *Tribromfluoräthan*, $CHBr_2.CHBrFl$, farblose, dem Acetylentetrabromid ähnlich, aber schwächer riechende Flüssigkeit von 2,67369 spec. Gew. bei 18° und dem Siedep. 173,2° unter 760 mm Druck. Bei —85° wird es nicht fest. Sein Brechungscoëfficient bei 18° ist 1,56383, und die Dampfdichte entspricht der Formel. Es ist nicht brennbar und greift bei gewöhnlicher Temperatur das Glas nicht an, wohl aber in der Rothgluth. 2. *Difluordibromäthan*, $CHFl_2 . CHBr_2$, farblose, ziemlich flüchtige, angenehm chloroformartig riechende, süfs und etwas brennend schmeckende Flüssigkeit. Spec. Gew. 2,31204 bei 20°; Siedep. 106,8° unter 760 mm Druck. Wird bei —85° nicht fest. Brechungscoëfficient bei 20° 1,46223; die Dampfdichte entspricht der Theorie. Die Verbindung ist nicht brennbar und greift das Glas erst in der Rothglühhitze an. Obwohl bei der Darstellung nur 1 At. Fluor auf 1 Mol. Tetrabromäthan kam, so war doch von dem Difluordibromäthan sogar mehr entstanden, als von der Monofluorverbindung, während eine erhebliche Menge des Tetrabromids unangegriffen blieb. Hieraus folgt, dafs das Antimonfluorür leichter auf Tribromfluoräthan als auf Tetrabromäthan einwirkt. Wenn man 3 Mol. Acetylentetrabromid mit 2 Mol. Antimonfluorür und Brom erhitzt, so entsteht fast ausschliefslich Difluordibromäthan. Beim Erhitzen von Acetylentetrabromid mit Antimonfluorür ohne Zusatz von Brom findet überhaupt keine Einwirkung statt. — Durch alkoholisches Kali oder Ammoniak wird das Tribromfluoräthan in *Dibromfluoräthylen*, $CBr_2:CHFl$, übergeführt. Dieses ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 17,5° das spec. Gew. 2,29082 besitzt und unter

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 439—474.

748 mm Druck bei 90,3° siedet; Brechungscoëfficient 1,49539 bei 17°; Dampfdichte 7,119. Die Verbindung polymerisirt sich nicht, oxydirt sich aber an der Luft und entwickelt dann an feuchter Luft Fluorwasserstoffdämpfe. Ihre Lösung in der äquimolekularen Menge Alkohol siedet fast constant bei 74,5°. — Wenn das Tribromfluoräthan in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub versetzt wird, so geht es unter Abspaltung von 2 At. Brom in *Fluorbromäthylen*, CHFl:CHBr, über. Dieses ist eine farblose, angenehm riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche das Glas nicht angreift, sich weder am Licht noch an feuchter Luft verändert und sich nicht polymerisirt. Spec. Gew. 1,6939 bei 16,5°; Siedep. 36,5° unter 760 mm Druck; Brechungscoëfficient 1,41765; Dampfdichte 4,24. Mit Brom verbindet es sich wieder zu Tribromfluoräthan. — Das Difluordibromäthan spaltet beim Erhitzen mit alkoholischem Kali vorzugsweise 1 Mol. Fluorwasserstoff ab und verwandelt sich in das oben beschriebene Dibromfluoräthylen. Nebenbei bildet sich etwas Bromkalium und wahrscheinlich *Difluorbromäther*, $C_2H_5 . O . C_2H_2Fl_2Br$. Wenn das Difluordibromäthan in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt wird, so verliert es 1 At. Fluor und 1 At. Brom und verwandelt sich in das nämliche Fluorbromäthylen, das aus Tribromfluoräthan erhalten wurde. Nach der letzteren Bildungsweise kann aber dem Fluorbromäthylen nur die oben angenommene symmetrische Formel zukommen, woraus wieder zu schliefsen, dafs das Difluordibromäthan nach der unsymmetrischen Formel $CHFl_2 . CHBr_2$ constituirt ist[1]); nur so läfst sich auch begreifen, dafs es mit alkoholischem Kali Fluor- und nicht Bromwasserstoff abspaltet. Aus der unsymmetrischen Formel des Difluordibromäthans folgt endlich die Formel CBr_2:CHFl für das Dibromfluoräthylen. — Das Dibromfluoräthylen verbindet sich leicht mit Brom; zur Mäfsigung der Reaction löst man beide Ingredienzien in ihrem gleichen Gewicht Kohlenstofftetrachlorid auf und kühlt ab. Das so erhaltene *Tetrabromfluoräthan*, $CBr_3 . CHBrFl$, ist eine farblose, stark lichtbrechende, campherähnlich riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark angreifen. Es benetzt das Glas nur schwer und greift es erst bei Rothgluth an. Bei — 38° wird es nicht fest; unter 760 mm Druck siedet es mit geringer Zersetzung bei 204°, unter 30 mm unzersetzt bei 106°. Am Licht wird es gelb. Spec. Gew. 2,93866 bei 16°; Brechungsindex 1,59707 bei 16°; Dampfdichte 12,72. Mit alkoholischem Kali behandelt, spaltet es Bromwasserstoff ab

---

1) Vgl. Sabanejew, JB. f. 1883, S. 505.

und geht in *Tribromfluoräthylen*, $CBr_2:CBrFl$, über. Dieses ist eine farblose, sich am Licht nicht verändernde, campherartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,6699 bei 15°, dem Siedep. 147,2° und der Dampfdichte 9,81. Brechungscoëfficient 1,54821 bei 20°. Das Tribromfluoräthylen polymerisirt sich nicht. Es absorbirt den Sauerstoff der Luft und bildet damit ein Säurefluorid, wahrscheinlich Dibromacetylfluorid. — In Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid gelöst läfst sich das Tribromfluoräthylen mit 2 At. Brom zu *Pentabromfluoräthan*, $CBr_3.CBr_2Fl$, verbinden. Dieses scheidet sich aus heifsem Alkohol in weifsen, perlmutterglänzenden, prismatischen Krystallen von starkem Camphergeruch aus. Es fängt gegen 120° an zu sublimiren und schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 176°. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich vollständig. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, leicht aber in Benzol, Chloroform und Aether. — Die beschriebenen substituirten Aethylene werden von rauchender Salpetersäure lebhaft angegriffen. *O. H.*

Fréd. Swarts. Ueber einige Fluorbromderivate mit C_2; II. Mittheilung [1]. — Wenn das *Tetrabromfluoräthan*, $CBr_3.CHBrFl$, mit Antimonfluorür und Brom im Platinapparat am Rückflufskühler 42 Stunden lang auf 130° erhitzt wird, so bilden sich zwei neue Reactionsproducte. 1. In gröfserer Menge entsteht *Tribromdifluoräthan*, $CBr_2Fl.CHBrFl$, eine angenehm riechende, farblose, am Licht etwas gelb werdende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,60772 bei 17,5° und dem Brechungsindex 1,50787 bei derselben Temperatur. Sie siedet unzersetzt bei 146°; die Dampfdichte entspricht der Formel. Die Flüssigkeit ist nicht brennbar; sie greift das Glas nicht an; in Wasser löst sie sich nicht auf, zieht aber die Luftfeuchtigkeit an und trübt sich damit. 2. In kleiner Menge bildet sich *Dibromtrifluoräthan*, $C_2HBr_2Fl_3$, eine farblose, am Lichte sich nicht verändernde, dem Tetrachlorkohlenstoff ähnlich riechende, bei 81,5° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte der Formel entspricht. Die Entstehung dieser Verbindung zeigt die Möglichkeit, zwei Bromatome am nämlichen Kohlenstoffatom unter der Einwirkung von Fluorantimon durch Fluor zu ersetzen. — Behandelt man das Tribromdifluoräthan in alkoholischer Lösung und unter guter Kühlung mit Zinkstaub, so entstehen Zinkbromid und *Difluorbromäthylen*, $CBrFl:CHFl$. Letzteres ist eine farblose, am Lichte sich nicht verändernde, sehr bewegliche und äufserst flüchtige Flüssigkeit, welche unter 770 mm

[1] Belg. Acad. Bull. [3] **34**, 307—326.

Druck bei 19,6° siedet, der Formel entsprechende Dampfdichte und bei 0° das spec. Gew. 1,84337, sowie den Brechungsindex 1,3846 besitzt. Das Difluorbromäthylen verbindet sich heftig mit Brom zu dem Tribromdifluoräthan, woraus es dargestellt wurde. Es polymerisirt sich nicht, oxydirt sich aber langsam an der Luft unter Bildung eines Säurefluorides. Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung setzt sich das Tribromdifluoräthan um in Bromnatrium, Alkohol und *Dibromdifluoräthylen*, CBrFl:CBrFl. Dieses ist eine unangenehm riechende, farblose, am Licht sich nicht verändernde Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,31212 und dem Brechungsindex 1,45345 bei 20°, dem Siedep. 70,5° unter 771 mm Druck und normaler Dampfdichte bei 100°. Das Dibromdifluoräthylen oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Dibromfluoracetylfluorür. Wenn man es mit Wasser überschichtet und Sauerstoff hindurchleitet, so entsteht *Dibromfluoressigsäure*, $CBr_2Fl.CO_2H$, welche der Tribromessigsäure ähnlich krystallisirt. Ihr *Natriumsalz*, $NaC_2Br_2FlO_2$, ist krystallinisch, zerfliefslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das gleichfalls zerfliefsliche *Baryumsalz* krystallisirt sehr schwer und löst sich in Alkohol. Das *Amid* löst sich wenig in Wasser, reichlich in Aether und krystallisirt daraus in weifsen Nadeln. Die Dibromfluoracetate zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen einen Rückstand von Bromid. Das Dibromdifluoräthylen polymerisirt sich nicht. Mit Brom verbindet es sich leicht (am besten in Chloroformlösung) zu *Tetrabromdifluoräthan*, $CBr_2Fl.CBr_2Fl$. Dieses bildet sehr flüchtige, weifse, in Aussehen und Geruch dem Campher ähnliche Krystalle vom Schmelzp. 62,5°. Es siedet unter 758 mm Druck bei 186,5° und löst sich leicht in Alkohol, weniger in Essigsäure, woraus es krystallisirt werden kann. Bezüglich der Siedepunkte der untersuchten Fluorverbindungen ergeben sich folgende Regeln: 1. Die Substitution von Br durch Fl bewirkt in einem Aethanderivat eine Erniedrigung des Siedepunktes um etwa 62°, in einem Aethylenderivat um ungefähr 72°. 2. Die Fluorderivate sieden meistens niedriger als die entsprechenden Wasserstoffverbindungen; indessen ist die Siedepunktserniedrigung bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Fluor nicht so regelmäfsig, wie bei der Substitution von Brom, und ist für die gesättigten Verbindungen im Allgemeinen gröfser als für die ungesättigten. *O. H.*

Thomas Gray. Die isomeren Dibromäthylene [1]. — Es wurde versucht, die dem bekannten symmetrischen Dibromäthylen

[1] Chem. Soc. J. 71, 1023—1030.

stereoisomere Verbindung darzustellen. Geprüft wurden folgende vier Darstellungsmethoden: 1. Behandlung von Bromäthylenbromid mit Natriumäthylat, 2. Vereinigung von Acetylen mit Brom, 3. Reduction von Acetylentetrabromid mit Zink, 4. Addition von Bromwasserstoff zu Bromacetylen. Bei der ersten Reaction glaubte Tawildarow[1]) neben dem asymmetrischen Dibromäthylen (Siedep. 91°) eine isomere, bei 157° siedende Verbindung erhalten zu haben. Verfasser bestätigt auf Grund seiner Versuche die Angabe von Michael[2]), dafs bei verschiedenen Concentrationen der Natriumäthylatlösung asymmetrisches Dibromäthylen, $CH_2:CBr_2$, als einziges organisches Reactionsproduct auftritt. Der Irrthum Tawildarow's wurde vermuthlich durch die damals noch nicht bekannte Oxydation der Verbindung an der Luft[3]) zu Bromacetylbromid veranlafst. In den drei anderen Reactionen[4]) entsteht immer nur das nämliche symmetrische Dibromäthylen, CHBr:CHBr, von dem Siedep. 110°. Die Bildung des Dibromäthylens bei der Vereinigung von Bromacetylen mit Bromwasserstoff und die muthmafsliche Unbeständigkeit der *cis*-Modification machen es wahrscheinlich, dafs der bekannten Verbindung die *trans*-Formel
H.C.Br
⁚⁚ zukommt. *O. H.*
Br.C.H

R. Lespieau. Untersuchungen über die Epidibromhydrine und die Propargylverbindungen[5]). — Aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist zur Ergänzung der bereits veröffentlichten vorläufigen Mittheilungen[6]) Folgendes zu entnehmen. Die Untersuchung wurde behufs Darstellung von Hexadiindiol unternommen.

I. *Epidibromhydrine.* Entgegen der gewöhnlichen Annahme entsteht bei der Behandlung von Tribromhydrin mit Aetzkali nur *ein Epidibromhydrin*, nämlich die α-Verbindung $CH_2:CBr.CH_2Br$. Auch die von Henry[7]) beobachtete gleichzeitige Entstehung von Propargylbromür kann man vermeiden, wenn man das Aetzkali oder Aetznatron nicht zu trocken verwendet (ungefähr 70 proc. Kali) und nicht mehr als 60 g Kali auf 250 g Allyltribromid. Den unzersetzt bleibenden Antheil des letzteren gewinnt man bei der Destillation zurück und kann ihn weiter verarbeiten, wodurch man 75 bis 80 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält. — Bei

[1]) JB. f. 1875, S. 263. — [2]) Amer. Chem. J. 5, 192. — [3]) JB. f. 1878, S. 411. — [4]) Vgl. Sabanejew, JB. f. 1875, S. 266; f. 1883, S. 503; f. 1885, S. 722. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 11, 232—288. — [6]) JB. f. 1896, S. 649; Compt. rend. 123, 1072—1073 u. 1295—1296. — [7]) Ber. 14, 404.

der Darstellung von symmetrischem Dibromhydrin nach der Methode von Aschan[1]) kann die Ausbeute nahezu verdoppelt werden. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand, welcher nach dem Ausschütteln der in Wasser gelösten Reactionsproducte mit Aether bleibt, durch Destillation im Wasserbade von Aether befreit. Dann dampft man die Lösung in einer Schale bis auf 160° ein und destillirt den Rückstand unter vermindertem Druck. Eine Operation, welche durch Ausziehen mit Aether 4400 g Dibromhydrin geliefert hatte, gab weitere 3900 g bei der Destillation. Die Ueberführung des symmetrischen Dibromhydrins in (1,3-) oder *β-Epidibromhydrin* durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid ist früher schon beschrieben worden[2]). In zugeschmolzener Röhre läfst sich das β-Epidibromhydrin unverändert aufbewahren; an feuchter Luft wird es trübe, sauer und zeigt Spuren von Verharzung[3]). Versuche, durch fractionirte Destillation des β-Epidibromhydrins die beiden möglichen stereoisomeren Verbindungen zu trennen, führten zu keinem entscheidenden Resultat. Daher wurde die Verbindung durch Behandlung mit paranitrobenzoësaurem Kalium in den festen *Paranitrobenzoësäureester*, $CHBr:CH.CH_2.O_2C.C_6H_4.NO_2$, übergeführt. Sämmtliche Fractionen des Bromids lieferten den nämlichen Ester vom Schmelzp. 64 bis 65°. Wenn dasselbe überhaupt aus zwei stereoisomeren Verbindungen besteht, so kann die eine nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Da die Ausbeute an Epidibromhydrin nur 20 Proc. des angewandten Dibromhydrins betrug, so wurden statt des Phosphorpentoxydes andere wasserentziehende Mittel, jedoch mit noch schlechterem Erfolg, anzuwenden versucht. Bei der Behandlung von Propinol, $CH:C.CH_2OH$, mit Phosphortribromid[4]) entsteht zwar eine Verbindung $C_3H_4Br_2$; diese ist aber α-Epidibromhydrin. Durch Behandlung des β-Epidibromhydrins mit Zinkstaub und Alkohol konnte ein ringförmig constituirter Kohlenwasserstoff C_3H_4 nicht erhalten werden; es entstand hauptsächlich Propylen, aufserdem ein wenig eines acetylenartigen Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Allylen[5]). — *Monobromallylalkohole* bilden sich beim Erhitzen der Epidibromhydrine mit Wasser im geschlossenen Rohr, sowie bei Behandlung derselben mit Alkalilaugen. Man kann die Bromide auch durch Erwärmen mit Kaliumacetat und Essigsäure

[1]) JB. f. 1888, S. 1406. — [2]) JB. f. 1891, S. 791; f. 1896, S. 649; Chem. Centr. 68, I, 224. — [3]) In einer Anmerkung wird mitgetheilt, dafs das *Trichlorhydrin*, $C_3H_5Cl_3$, in einer Mischung von Eis und Kochsalz fest wird und dann über — 15° schmilzt. — [4]) Henry, JB. f. 1873, S. 330. — [5]) JB. f. 1892, S. 1059; Bull. soc. chim. [3] 7, 260—261.

am Rückflufskühler zunächst in Acetate überführen. Das *α-Acetin*[1]) (*Propenbrom-2-ol-3-acetat*), $CH_2:CBr.CH_2.O_2C_2H_3$, siedet unter 765 mm Druck bei 157 bis 158°. Das *β-Acetin*, der *β-Bromallylalkohol* und seine Aether sind früher[2]) beschrieben worden. Für den *α-Bromallylalkohol* wird der Siedep. 153 bis 154° unter 755 mm Druck angegeben. — Wenn man *β*-Epidibromhydrin bei Gegenwart von Aether auf Anilin einwirken läfst, so erhält man *β-Bromallylanilin*, $C_6H_5.NH.CH_2.CH:CHBr$, als gelbliche, undestillirbare Flüssigkeit. Das *Hydrochlorid* dieser Base, $C_9H_{10}BrNHCl$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 160 bis 163°. Wenn man die Base mit Bleiglätte destillirt, so entsteht Chinolin. Mit Phenylhydrazin giebt das *β*-Epidibromhydrin eine Verbindung, deren Sulfat, $(C_6H_5.N_2H_2.C_3H_4Br), H_2SO_4$, bei 133° schmilzt. — Auf die Addition von Brom zu den Epidibromhydrinen und ihren Derivaten übt die Stellung des schon vorhandenen Broms einen grofsen Einflufs aus. Die Verbindungen mit der Atomgruppe $CH_2:CBr$ reagiren viel leichter als diejenigen mit der Gruppe $CHBr:CH$. Das *Tetrabrompropan*, $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$, wurde sowohl aus *α*-Epidibromhydrin[3]), wie aus Allen[4]) bereitet. Nach beiden Methoden entsteht die nämliche Verbindung. Sie erstarrt in der Kälte zu grofsen einaxigen Krystallen, welche bei 10 bis 11° schmelzen. Ihre Dichte in überschmolzenem Zustande bei 0° ist 2,739. Unter 80 mm Druck siedet sie unverändert bei 169 bis 170°, unter gewöhnlichem Druck nur mit Bromwasserstoffentwickelung zwischen 230 und 250°. — Das isomere *1,1,2,3-Tetrabrompropan*, $CHBr_2.CHBr.CH_2Br$, entsteht aus *β*-Epidibromhydrin und Brom. Es wird bei —70° nur zähe, aber nicht fest und destillirt unter 80 mm Druck bei 179 bis 180°; sein specifisches Gewicht bei 0° ist 2,76. — *Tribrom-2,2,3-propanol-1*, $CH_2Br.CBr_2.CH_2OH$, aus *α*-Bromallylalkohol und Brom, ist eine dick syrupförmige Flüssigkeit von schwachem, an Dibromhydrin erinnerndem Geruch und dem Siedep. 125 bis 129° unter 18 mm Druck. — *Tribrom-2,3,3-propanol-1*, $CHBr_2.CHBr.CH_2OH$, bildet sich bei der Vereinigung von *β*-Bromallylalkohol und Brom in Chloroformlösung nur sehr langsam. Es ist eine syrupförmige Flüssigkeit, siedet unter 27 mm Druck bei 155 bis 157°, unter gewöhnlichem Druck von 230° an unter Bromwasserstoffentwickelung. — *Tribrompropanoxymethan*, $CH_2Br.CBr_2.CH_2O.CH_3$, aus dem *α*-Bromallylmethyl-

---

[1]) JB. f. 1872, S. 335. — [2]) JB. f. 1896, S. 649; Compt. rend. 123, 1072–1073. — [3]) Reboul, Ann. Chem., Suppl. 1, 232. — [4]) Gustavson und Demjanow, JB. f. 1888, S. 805.

äther mit Brom dargestellt, ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei — 79° fest wird, unter 35 mm Druck bei 118 bis 119° siedet und bei 0° das spec. Gew. 2,229 hat. — *Tribrom-2,3,3-propanoxymethan-1*, $CHBr_2 . CHBr . CH_2O . CH_3$, entsteht aus dem β-Bromallylmethyläther durch Addition von Brom in Chloroformlösung nur schwer und unter gleichzeitiger Bildung von Substitutionsproducten. Der Aether siedet unter 35 mm Druck bei 133 bis 135°. Mit den letzten Theilen des Aethers destillirt eine durch Substitution und unter Mitwirkung des Wasserdampfes und Sauerstoffs der Luft entstandene *Brompropensäure*, $CHBr:CH . CO_2H$. Diese Säure läfst sich aus einer Mischung von Aceton und Ligroin umkrystallisiren und bildet dann undurchsichtige, seideglänzende Krystalldrusen; sie schmilzt bei 140° unter Zersetzung, löst sich in Wasser und zersetzt Carbonate. Dieselbe Säure entsteht als hauptsächlichstes Reactionsproduct, wenn man Methylpropargyläther mit Brom behandelt; ein Tetrabromid wird dabei nicht gebildet. Verfasser vermuthet, dafs seine Brompropensäure mit der β-Bromacrylsäure [1]) vom Schmelzp. 115° stereoisomer sein könne. — *Verbindungen* $CHBr:CBr . CH_2R$ kann man auf zweierlei Art erhalten, entweder durch Vereinigung von Propargylverbindungen mit 2 At. Brom, oder durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff aus Verbindungen mit der Atomgruppe $CH_2Br . CBr_2$. Ob nach beiden Methoden identische oder stereoisomere Verbindungen entstehen, ist schwer zu entscheiden. *1,2,3-Tribrompropen*, $CHBr:CBr . CH_2Br$, früher [2]) beschrieben, hat bei 0° das spec. Gew. 2,510 [3]). Bei der Behandlung dieses Bromides mit Kaliumacetat und Essigsäure entsteht das *Dibrompropenolacetat*, $CHBr:CBr . CH_2 . O_2C_2H_3$, welches unter 20 mm Druck bei 106 bis 109° siedet. Durch Verseifung des Acetats gelangt man zu dem *Dibrompropenol*, $CHBr:CBr . CH_2OH$. Mit besserer Ausbeute gewinnt man den Alkohol durch Behandlung des Tribrompropylalkohols, $CH_2Br . CBr_2 . CH_2OH$, mit Natriummethylatlösung. Der gereinigte Alkohol destillirt unter 760 mm Druck mit schwacher Bräunung bei 205 bis 208°. Der *Methyläther*, $CHBr:CBr . CH_2 . O . CH_3$, früher [4]) beschrieben, wurde sowohl aus dem Aether $CH_2Br . CBr_2 . CH_2 . OCH_3$ mit Natriummethylat, als auch durch Vereinigung von Methylpropargyläther mit 2 At. Brom dargestellt. Die beiden Präparate waren identisch und

[1]) Wallach, JB. f. 1877, S. 701; Stolz, JB. f. 1886, S. 1317; vgl. auch Bandrowski, JB. f. 1882, S. 828. — [2]) Chem. Centr. 66, II, 211 (Ausz.). — [3]) Vgl. Henry, JB. f. 1874, S. 344. — [4]) Chem. Centr. 66, II, 211 (Ausz.).

nicht stereoisomer. — *Tetrabromadditionsproducte der Propargylverbindungen*, $CHBr_2.CBr_2.CH_2X$. *Pentabrompropan*, $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$, aus dem Tribrompropen mit Brom bereitet, siedet unter 20 mm Druck bei 166 bis 168° und erhärtet in der Kälte zu einer durchsichtigen, harzähnlichen Masse [1]). — *Tetrabrompropanol*, $CHBr_2.CBr_2.CH_2OH$, aus β-Bromallylalkohol und Brom, ist eine dick syrupförmige, unter 20 mm Druck bei 164 bis 168° siedende Flüssigkeit. *Tetrabrompropanoxymethan*, $CHBr_2.CBr_2.CH_2.OCH_3$, entsteht aus dem Dibrompropenoxymethan durch Addition von 2 At. Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist eine syrupförmige, unter 20 mm Druck bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit. Aus Nebenproducten der Reaction entsteht an der Luft allmählich *Dibrompropensäure* [2]), $CHBr:CBr.CO_2H$, vom Schmelzp. 85 bis 86°. — *Brom- und Jodpropargylverbindungen. Dibrompropin*, $CBr:C.CH_2Br$, entsteht bei der Behandlung von 1, 2, 3-Tribrompropylen mit Aetzkali. Es ist eine farblose, stark und phosphorartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen angreifen. Bei 0° hat es das spec. Gew. 2,137; unter 10 mm Druck siedet es bei 52 bis 55°, unter 30 mm Druck bei 73 bis 74°; beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich gegen 150° unter Bildung einer voluminösen Kohle. Mit 2 At. Brom vereinigt es sich zu einer unter 30 mm Druck destillirbaren Flüssigkeit. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung giebt es einen grauen Niederschlag. Wenn das Dibrompropin in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat erhitzt wird, so geht es in das *Acetat*, $CBr:C.CH_2.O_2C_2H_3$, über. Dieser Ester destillirt bei 80 bis 83° unter dem Druck von 12 mm; unter gewöhnlichem Druck zersetzt er sich. Den Alkohol durch Verseifen des Acetats in reinem Zustande zu erhalten, gelang nicht. Er scheint oberhalb 165° unter Zersetzung zu sieden. Die Behandlung des 1, 2-Dibrompropenols mit Kali, sowie die Zersetzung des Brompropargylmethyläthers mit verdünnter Schwefelsäure [3]) bei 125 bis 130° führten ebenfalls nicht zu dem Brompropinol. — *Brompropinoxymethan*, $CBr:C.CH_2.OCH_3$, wird erhalten, wenn man Dibrompropenoxymethan wiederholt mit kleinen Mengen 70 proc. Kalis unter vermindertem Druck destillirt. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte zu Nadeln erstarrt, die bei —20° schmelzen. Unter 740 mm Druck siedet er bei 125 bis 126°; das specifische Gewicht bei 0° ist 1,47. Beim Er-

[1]) Vgl. Henry, JB. f. 1874, S. 344. — [2]) JB. f. 1878, S. 711; f. 1879, S. 632; f. 1881, S. 688, 690; f. 1882, S. 821, 825. — [3]) Eltekow, JB. f. 1877, S. 518.

hitzen mit Kali erzeugt der Aether ein an der Luft selbstentzündliches Zersetzungsproduct, wahrscheinlich Bromacetylen. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung giebt der Brompropargylmethyläther einen gelben Niederschlag, welcher mit Salzsäure Propargylmethyläther liefert. Mit 2 At. Brom vereinigt sich der Aether zu *1, 1, 2-Tribrompropenoxymethan*, $CBr_2:CBr.CH_2.OCH_3$. Dieser Aether ist eine nach Minze riechende Flüssigkeit, welche in einer Eis-Kochsalzmischung fest wird, dann bei — 11° schmilzt und unter 25 mm Druck bei 120° siedet. — *Jodpropinol*, $CJ:C.CH_2OH$, entsteht bei der Reaction von Jod-Jodkaliumlösung auf die Kupferverbindung des Propargylalkohols und wird der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Der Jodpropargylalkohol bildet perlmutterglänzende, zunächst farblose, später roth werdende Krystalle von starkem Geruch und dem Schmelzp. 43 bis 44°. Seine wässerige Lösung wirkt stark blasenziehend. Das Jodpropinol giebt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag. Von kochendem Wasser wird es zersetzt; es entstehen bei 150° schmelzende Krystalle. Der *Methyläther*, $CJ:C.CH_2.OCH_3$, wird aus der Kupferverbindung des Propargylmethyläthers auf die gleiche Weise wie der Jodpropargylalkohol dargestellt. Er ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und unter 20 mm Druck bei 74° siedet.

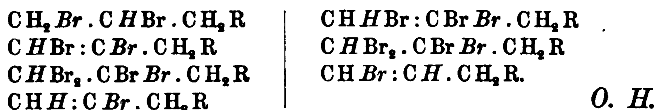
II. *Uebergang zu Verbindungen mit C_4.* Wenn β-Epidibromhydrin längere Zeit mit gesättigter wässeriger Cyankaliumlösung geschüttelt wird, so entsteht in geringer Menge das *Nitril*, $CHBr:CH.CH_2.CN$, und daraus beim Verseifen mit Salzsäure die *Brombutensäure*, $CHBr:CH.CH_2.CO_2H$. Beide Verbindungen wurden früher [1]) schon beschrieben. — Der 1, 2 - Dibrompropenmethyläther, $CHBr:CBr.CH_2.OCH_3$, läfst sich in Gegenwart von Benzol bei 30° mit 2 At. Natrium vereinigen. Diese Verbindung wurde längere Zeit mit Kohlendioxyd behandelt und dann mit Schwefelsäure zerlegt, worauf etwas Tetrolsäure abgeschieden werden konnte. Dieselbe Säure entsteht in gröfserer Menge bei gleicher Behandlung von Propargylmethyläther, $CH:C.CH_2.OCH_3$, welcher durch das Natrium anscheinend unter Bildung von Allylen zerstört wird.

III. *Biacetylenverbindungen mit C_6.* Der in gröfserer Menge bereitete Propargylalkohol erstarrt in der Kälte und schmilzt bei — 17°. Die Kupferverbindung desselben lieferte bei der Oxydation mit Ferricyankalium den früher [2]) schon beschriebenen *Hexadiindiol*,

[1]) JB. f. 1896, S. 650; Chem. Centr. 67, I, 990; 68, I, 224. — [2]) Chem. Centr. 68, I, 281.

$HOCH_2.C:C.C:C.CH_2OH$. Der *Methyläther*, $CH_3O.CH_2.C:C.C:C.CH_2.OCH_3$, hat bei 0° das spec. Gew. 0,9969. Wegen der Schwierigkeit, gröfsere Mengen Propargylbromür zu erhalten, konnte aus der Kupferverbindung desselben *Dibromhexadiin*, $CH_2Br.C:C.C:C.CH_2Br$, nur in geringer Menge gewonnen werden. Es bildet schwach gelbliche Krystalle, schmilzt gegen 100° und verpufft bei höherer Temperatur.

IV. Die *Abspaltung von Bromwasserstoff* durch Aetzkali aus den untersuchten Bromiden ergiebt sich aus folgenden Formeln, worin R entweder Br, OH oder OCH_3 bedeutet und die austretenden Atome *cursiv* gesetzt sind:

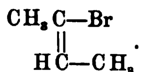


$CH_2\mathit{Br}.C\mathit{H}Br.CH_2R$	$CH\mathit{H}Br:CBr\mathit{Br}.CH_2R$
$C\mathit{H}Br:C\mathit{Br}.CH_2R$	$C\mathit{H}Br_2.CBr\mathit{Br}.CH_2R$
$C\mathit{H}Br_2.CBr\mathit{Br}.CH_2R$	$CH\mathit{Br}:C\mathit{H}.CH_2R$.
$CH\mathit{H}:C\mathit{Br}.CH_2R$	

O. H.

G. Gustavson und Frl. H. Bulatoff. Ueber die Bildung von Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid [1]). — Beim Erhitzen von Vinyltrimethylenbromid mit Bleioxyd und Wasser auf 135 bis 140° bildete sich als Hauptproduct Ketopentamethylen [2]), aus welchem durch Oxydation Glutarsäure vom Schmelzp. 97,5° erhalten wurde. Das Oxim zeigte den richtigen Schmelzp. 56,5°. *Th.*

Johannes Wislicenus. Ueber die Stereoisomeren der Formel $CH_3CBr:CH.CH_3$ [3]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit P. Schmidt die Arbeiten von Hölz [4]) und Pueckert [5]) wiederholt und gefunden, dafs das Pseudobutylendibromür, Siedep. 158°, mit Aetzkali Monobrompseudobutylen liefert,

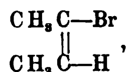


$$\begin{array}{l} CH_3C{-}Br \\ \quad\;\, \| \\ \;\;\, HC{-}CH_3 \end{array}.$$

Die Dichte beträgt 1,3206, der Siedepunkt ist 92 bis 93°. Wird diese Monobromverbindung wiederholt überdestillirt, so sinkt der Siedepunkt auf 85 bis 92°, ebenso wirkt die Einwirkung von Licht erniedrigend auf den Kochpunkt. Die Zusammensetzung des Productes ist dabei dieselbe geblieben. Mit alkoholischem Kali wird es bei 130 bis 150° unter Bromwasserstoffabspaltung in die Verbindung C_4H_6 übergeführt, die neben 1,5 Proc. Aethylacetylen, das durch alkoholisches Silbernitrat als Ag-Verbindung gefällt wird, aus Krotonylen (Dimethylacetylen), $CH_3.C:C.CH_3$, vom

[1]) J. pr. Chem. 56, 93—95. — [2]) Daselbst 54, 97. — [3]) Verh. d. Naturf. u. Aerzte 1896, II, 1, 89—93. — [4]) Ann. Chem. 250, 230. — [5]) Daselbst, S. 240.

Siedep. 27,2 bis 27,6° besteht. Das äthylacetylenfreie Krotonylen addirt Bromwasserstoff, daher entsteht Bromwasserstoffkrotonylen:



D_4^{26} = 1,3152, Siedep. 83,5 bis 84,5°. Die frischen isomeren Bromüre reagiren verschieden mit alkoholischer Kalilauge, wodurch das plansymmetrische Isomere viel schneller zersetzt wird. Die Unterschiede im Siedepunkt und der Zersetzbarkeit sinken beim Stehenlassen oder häufigen Destilliren. Fügt man zu den belichteten Proben spurenweise Bromwasserstoff, so tritt eine begrenzte Umwandlung ein, bis die beiden Isomeren in einem für das Bromwasserstoffkrotonylen überwiegenden Gleichgewicht stehen. Die geringe Menge des bei der Rectification der Monobromüre abgespalteten Bromwasserstoffs genügt, die Umwandlung im Licht herbeizuführen. *Mr.*

Max Schramm. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol [1]). — Wenn Butallylmethylcarbinol [2]) bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt und die Lösung in verschlossenen Gefäſsen vier Stunden lang auf 70° erhitzt wird, so entsteht *Dibromhexan*, $C_6H_{12}Br_2$, als farbloses, orangeartig riechendes Oel vom Siedep. 205 bis 211°. Das Bromid ist wahrscheinlich ein Gemenge von viel 2,5-Dibromhexan [3]), $CH_3.CHBr(.CH_2)_2.CHBr.CH_3$, mit wenig 1,5-Dibromhexan, $CH_2Br(.CH_2)_3.CHBr.CH_3$. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird es in Bromwasserstoff und *2,4-Hexadiën* [4]), $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$, gespalten. Letzteres ist ein farbloses, leicht bewegliches, dem Diallyl ähnlich riechendes, bei 87 bis 89° siedendes Oel. Mit Brom verbindet es sich zu *2,3,4,5-Tetrabromhexan*, $CH_3(.CHBr)_4.CH_3$, welches aus Aether und Alkohol in feinen weiſsen Nädelchen von schwach campherartigem Geruch und dem Schmelzp. 180,5 bis 181° krystallisirt. *O. H.*

Louis Henry. Sur de nouveaux composés trimethylèniques mixtes [5]). — Im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen [6]) hat Verfasser das Trimethylenchlorojodid, $CH_2Cl.CH_2.CH_2J$, durch Einwirkung von Jodnatrium auf Trimethylenchlorobromid in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit, welche in Aether und fester Kohlensäure

[1]) Ber. **30**, 636—638. — [2]) Crow, JB. f. 1880, S. 610. — [3]) Demjanow, JB. f. 1890, S. 881. — [4]) Vgl. Griner, JB. f. 1892, S. 981. — [5]) Compt. rend. **123**, 311—313. — [6]) Vgl. JB. f. 1885, S. 723 ff.

erstarrt, dann bei —69,5° schmilzt und bei 170 bis 172° siedet. Specifisches Gewicht bei 20° beträgt 1,904. Dieses Trimethylenchlorojodid giebt mit salpetrigsaurem Silber das Trimethylennitrochlorid, $CH_2Cl.CH_2.CH_2.NO_2$, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,267 bei 20°. Erstarrt nicht in Aether und fester Kohlensäure. Siedet unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 197°, bei 40 mm Druck bei 115 bis 116°. *Th.*

K. Elbs und A. Herz. Ueber die elektrolytische Darstellung des Jodoforms[1]). — Dieselbe kann nach I a.) $CH_3CH_2OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ$, oder II a) $CH_3.CH_2OH + 8J + H_2O = CH_3J + HCOOH + 5HJ$ erfolgen. Das Jod wird an der Anode durch Elektrolyse von Jodkalium in wässerig-alkoholischer Lösung mit Sodazusatz geliefert. Das bekannte Schering'sche Patent (1884) sieht dabei Einleiten von Kohlendioxyd vor, welches letztere einer der Verfasser bereits früher durch Zusatz von Alkalicarbonat ersetzbar fand. Gleichung I a) ist anzunehmen, da Verfasser niemals Ameisensäure nachweisen konnten, aufserdem bilden sich wenig jodsaures Kali, vielleicht auch etwas überjodsaures, aber keine nennenswerthen Mengen von unterjodigsaurem Salz. Drahtnetz von Nickel statt Platin als Anode veranlafst die Bildung von Nickeloxydulhydrat und nur nebenbei die von Jodoform. Eine bedeckte Thonzelle als Anodenraum enthielt stets 120 ccm Wasser-Alkoholgemisch für die angegebene Jodkaliumlösung, die Kathodenflüssigkeit war mäfsig concentrirte Sodalösung. Wäre neben den Producten nach Gleichung I a) nur noch Jodsäure entstanden, so hätten Jodoform, Jodsäure und unangegriffenes Jodkalium so viel Jod liefern müssen, als die ursprünglich angewandte Menge des letzteren Salzes enthielt. Sie ergaben aber meist um 10 Proc. weniger, was die Verfasser durch nicht quantitativ auszuspülende Thonzelle, durch Verluste an gelöstem und verflüchtigtem Jodoform, durch untergeordnete Bildung anderer jodhaltiger Alkoholderivate erklären. *Die für die Jodoformbildung günstige Temperatur liegt bei 60 bis 70°* (an der Anode 0,5 Amp. auf 1 qdm, 20 ccm Alkohol von 96 Volumproc., 10 g Jodkalium), mit der Wärme steigende Jodsäurebildung, bei 70° Aethyljodidgeruch. Unter diesen Bedingungen (mit folgenden Aenderungen) ergab sich ferner: 1. Bei 60° steigt mit *wachsendem Sodagehalt die Jodsäuremenge stark* (Jodoxydation durch CO_3-Anionen), während die *Jodoformausbeute schwach sinkt.* 2. Bei 6 g Soda wird mit *zunehmender Jodkaliummenge die Jodsäurebildung stark ver-*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 113—118.

mindert und die *Jodoformausbeute entsprechend erhöht.* 3. *Aehnlich* wirkt die *Vermehrung des Alkohols.* 4. *Mehr als 1 Amp. auf 1 qdm* (bis zu 2 Amp. genügen 4 Volt Spannung) *wirken ungünstig,* die Ausbeute erreicht erst nach Sättigung der Flüssigkeit mit Jodoform das Maximum (vorher ist sie gering). — Ein continuirliches Verfahren (5 g Soda, 1 Amp. auf 1 qdm nicht überstiegen) mit allstündlicher Jodoformentfernung und entsprechendem Ersatz an Jodkalium, Soda, Alkohol, ergab schon in der dritten Ampèrestunde 97,3 bezüglich 97,7 Proc. der berechneten Ausbeute [1,468 g nach Gleichung Ia) für die Ampèrestunde] an *vollkommen reinem Jodoform.* Störende Jodsäure reichert sich nur sehr langsam an, indem ihre Bildung nicht proportional der Zeit, sondern weit langsamer erfolgt. 5. Durch hohe Stromdichte an der Kathode, erhebliche Entfernung der Elektroden und Aehnliches liefs sich auch ohne Diaphragma bei 0,8 Amp. auf 1 qdm und 4 Volt Badspannung mehr als 60 Proc. der Theorie erzeugen. 6. *Ersatz* des *Jodkaliums* durch *Bromkalium* oder *Chlorkalium* führte *nicht zur Darstellung von fafsbaren Bromoform-* oder *Chloroformmengen* (im ersteren Fall Geruch nach gebromten Aldehyden, kein freies Brom!). 7. *Ersatz des Alkohols durch Aceton* (in alkalischer, Soda oder Natronlauge enthaltender Lösung) ergab *keine erfolgreiche Jodoformdarstellung* (Bildung von dunkler, rothbrauner Schmiere, einer gleichgefärbten Lösung oder pulverigen Substanz neben Jodoform, Geruch nach jodirten Ketonen, Auftreten von freiem Jod u. s. f.). *Sch.*

F. Förster und W. Mewes. Ueber die Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege [1]). — Auf Veranlassung des einen der Verfasser fand bereits früher Neubert als Erweiterung zu den Angaben des D. R.-P. Nr. 29771 [2]) betreffend elektrolytische Jodoformbereitung: 1. Von vornherein reichlichen Zusatz kohlensauren Alkalis. 2. Analog Elbs und Herz [3]) 60 bis 70° als günstigste Bildungstemperatur des Jodoforms. Versuchsbedingungen: 200 ccm Flüssigkeit (auf 100 g Wasser, 5 g Soda, 16 g Jodkalium und 10 g Alkohol) bei 3 Amp/qdm. Gemäfs dem obigen Patent erwies sich Einleiten von CO_2 in den Elektrolyten (während der Reaction) nothwendig, welches Einleiten Elbs und Herz für überflüssig erklären. Wesentlich zur Klärung dieses Punktes soll vorliegende Abhandlung dienen. — Verfasser benutzen die von Elbs und Herz angewandte Reactionsgleichung und bestätigen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 268—272; J. pr. Chem. 56, 21. — [2]) Chem. Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, 1884. — [3]) Siehe vorsteh. Referat.

deren Nichtauffindung von Ameisensäure bei der elektrolytischen Jodoformbildung. — Sie lösen in 400 ccm Wasser 60 g Jodkalium, 20 g Soda, 80 ccm Alkohol und halten auf 60 bis 65°. In die Lösung tauchen drei Elektroden (Pt oder Pb) hinein, die Anode (85 qm) und zwei mit Pergamentpapier umhüllte Kathoden (97,1 Proc. Stromausbeute gegen 49,8 Proc. bei Nichtumhüllung, Wasserstofffehlbetrag gegen Voltameter 0,4 Proc. im ersten, 28 Proc. im zweiten Fall). Für 2 bis 3 Amp. Stromstärke genügten so 2 bis 2,5 Volt; *im Ganzen wurden durch Vermeidung der Anodenzelle, wie sie Elbs und Herz anwandten, 50 bis 60 Proc. an elektrischer Energie gespart.* — Laut Reactionsgleichung kommen auf zehn an den Kathoden erzeugte Kalihydratäquivalente nur neun Aequivalente freier Säuren an der Anode. Das Pergamentdiaphragma begünstigt daher ein rasches Auftreten von freiem Alkali daselbst (durch Wanderung von der Kathode her), dies ergiebt Beeinträchtigung der Jodoformausbeute (siehe weiter unten), was durch Einleiten von CO_2 zu verhüten ist. Umgekehrt wird der Alkalizutritt zur Anode durch eine Thonzelle hindurch so verlangsamt, dafs, zumal im Anfang, nicht alle Säure neutralisirt wird. Wie Elbs und Herz angeben, erscheint daher Sodazusatz nothwendig, CO_2-Einleiten überflüssig. — Wurde ferner, unter den Bedingungen der Verfasser, einmal die Soda durch die äquivalente Kalihydratmenge ersetzt, so entstand im Wesentlichen Kaliumjodat (zum gröfsten Theil reducirt), sowie trotz Luftausschlufs Essigsäure. — Die Chloratbildung nach Oettel [1]) ist hier nicht in Parallele zu ziehen. Denn nach bisher unveröffentlichten Versuchen der Verfasser ändern sich die bei Elektrolyse von Jodkaliumlösung erzeugten Kaliumjodatmengen nicht, ob man in möglichst neutraler oder alkalischer Lösung arbeitet. Als mögliche Ursache des obigen Resultates erscheint den Verfassern vielmehr die durch eigene Versuche festgestellte unnöthig viel gröfsere (weil unausgenutzte) Geschwindigkeit der Hypojoditbildung aus Jod durch freies Alkali als durch Alkalicarbonat. Alkoholische Jodkaliumlösung, ohne Zusatz elektrolysirt (kein Hypojodit), liefert auch kein Jodoform. — Natürlich wirken die erwähnten, auch bei Sodazusatz während der Elektrolyse auftretenden kleinen Mengen freien Alkalis in demselben Sinne wie der Zusatz freien Alkalis von vornherein (siehe oben), d. h. ungünstig auf die Jodoformausbeute. Verfasser zeigen dies an einer Reihe von Versuchen mit abwechselnder Wasserstoff- oder CO_2-Einleitung. Die zweckmäfsigste Stärke der letzteren wird an-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 474.

gegeben und begründet. An Stelle der CO_2 kann (etwa zufällig durch Luftoxydation oder sonstwie) entstandene Essigsäure treten, falls deren Menge ausreicht. — Gemäfs Elbs und Herz sank die Ausbeute mit wachsender Stromdichte (bei 1, 2, 3 Amp./qdm 95 bis 97, 80 bis 83, 73 bis 79 Proc. der theoretischen). Bei continuirlichem Ersatz des zu Jodoform verbrauchten Jodkaliums (2 Amp./qdm hier und in Folgendem) wurden 55 bis 58 Proc. des der Lösung zugeführten Jodkaliums erhalten. Trotz dabei stattfindender Anreicherung an Kaliumcarbonat zeigte sich (wie auch bei wachsendem Sodagehalt nach Elbs und Herz) keine deutliche Verminderung der Stromausbeute. Sammelt sich indessen im Verlauf der Elektrolyse zu viel Carbonat an, so wirkt dies schädlich (wie ein entsprechender Carbonatzusatz zeigte) durch schlechte Beschaffenheit des Jodoforms, geringere Ausbeute (43 Proc., Reductionswasserstoff 34 Proc.). Die Jodkaliumzufuhr ist daher am geeigneten Punkte abzubrechen und ist, soweit thunlich, zu Ende zu elektrolysiren. Jedoch geben alsdann mit dem allmählichen Verschwinden des Jodkaliums aus der Lösung die letzten Antheile desselben, übereinstimmend mit Elbs und Herz, nur geringe Stromausbeute (bei 4 g auf 100 ccm, nebst üblicher Soda und Alkoholmenge in vier Stunden 28,4 Proc. neben 37 Proc. Reductionswasserstoff). Man thut daher wohl, auf Ausnutzung der letzten Antheile zu verzichten. *Immerhin dürfte es gelingen, bei Einhaltung der gegebenen Vorsichtsmafsregeln 80 Proc. des angewandten Jodkaliums in Jodoform überzuführen.* Bei Aufarbeitung der letzten verbleibenden Mutterlauge könnte vermuthungsweise die bei Abnahme des Jodkaliums reichlicher auftretende Jodatmenge vortheilhaft werden. *Sch.*

G. Fleury. Décomposition de l'iodoforme par la lumière [1]). — Jodoform wurde in einem Gemische von Alkohol und Aether gelöst und nach Zusatz eines Ueberschusses von Silberpulver in einem weifsen Glase bald dem directen, bald dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt; zur Bindung des frei werdenden Jods mit dem Silber wurde oft umgeschüttelt. Nach mehreren Tagen färbte sich die Flüssigkeit nicht mehr. Das Jodsilber mit dem Silber wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus dem Gewicht läfst sich die durch die Zersetzung von 1 g Jodoform frei werdende Menge Jod berechnen. Die Versuche ergaben bei dieser Anordnung eine quantitative Zersetzung. Das bei der Zersetzung entstandene Product ist nicht näher untersucht worden. *Hf.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. 6, 97—98.

G. Schacherl. Ueber die Bestimmung von Jodoform in Jodoformgaze [1]). — Das Verfahren des Verfassers stellt eine Modification der Methode von Boldingh dar. Verfasser verfährt wie folgt: Von der zu untersuchenden Gaze werden 1 bis 2,5 g, je nach dem Gehalt an Jodoform, im Druckfläschchen genau gewogen, dann mit einer erkalteten Lösung von 0,5 g Natrium in 25 bis 30 g absolutem Alkohol übergossen und das Fläschchen verschlossen eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die bräunlich gefärbte alkoholische Lösung in ein Becherglas gegossen und die rückständige Gaze erst durch mehrmaliges Decantiren, dann auf dem Trichter durch Wasser gewaschen. Man befreit durch Eindampfen vom Alkohol, engt weiter ein, säuert mit verdünnter, stickoxydfreier Salpetersäure an, filtrirt in einen 200 ccm-Kolben, setzt eine genau gemessene Menge von $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat zu und füllt bis zur Marke auf. In 100 ccm des Filtrates vom Jodsilber wird dann das überschüssige Silbernitrat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung und Eisenalaun als Indicator zurückgemessen. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,01309 g Jodoform. — Zur Bestimmung der Gazetrockensubstanz werden 3 bis 4 g Jodoformgaze im Ludwig'schen Filtrirröhrchen abgewogen und dasselbe im Extractionsapparat etwa eine Stunde mit Alkohol erschöpft, worauf die bei 100° getrocknete, extrahirte Gaze gewogen wird. — Zur Bestimmung des Wassers und des zur Fixirung verwendeten Glycerins addirt man die gefundenen Procente an Gaze und Jodoform und subtrahirt von 100. — 50 proc. Jodoformgaze enthielt auf 100 g Gazetrockensubstanz 44,4 bis 59,5 Thle. Jodoform, 30 proc. 9,7 bis 27,1 Thle. *Mt.*

Giulio Morpurgo. Die Methoden zum Nachweis des Jodoforms in den chirurgischen Medicamenten [2]). — Die vorhandenen Methoden kritisirend, hält Verfasser die von Boldingh für die beste. Er beschreibt die Art, wie er selbst dieselbe ausführt. Ein anderes Verfahren des Verfassers besteht im Absublimiren des Jodoforms auf ein das Becherglas mit der Probe bedeckendes, mittelst einer Eis enthaltenden Schale gekühltes, gewogenes Papier. *Bl.*

Luigi Sabbatani. Sterilisation des Jodoforms [3]). — Reines Jodoform hat an sich keine antiseptische Kraft, ist also nicht steril. Die antiseptischen Eigenschaften verdankt es dem freien

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 35, 69—73. — [2]) L'Orosi 20, 181—185; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 643. — [3]) Ann. chim farm. 24, 289—292.

Jod, das bei Zersetzung, die durch Licht und Luft, Wärme und Luft, sowie lebendes Protoplasma hervorgerufen werden kann, gebildet wird. Erhitzt man Jodoform unter gewöhnlichen Bedingungen einige Minuten auf 100°, so beobachtet man diese Zersetzung, welche durch das Licht oder die Wärme nur bei Anwesenheit von Sauerstoff der Luft erfolgt und zwar, wie Daccomo nachgewiesen hat, gemäfs der Gleichung: $2\,CHJ_3 + 5\,O = 3\,J_2 + 2\,CO_2 + H_2O$. Wird jedoch Jodoform im geschlossenen Rohre zwischen Wattebauschen in einer ganz trockenen Kohlensäureatmosphäre auf 100° erhitzt, so tritt keine Zersetzung ein und man kann es sicher auf diese Weise sterilisiren. *Tr.*

Heinrich Biltz. Dijodacetylen und Tetrajodäthylen [1]. — Zur Darstellung dieser Verbindungen trägt der Verfasser grob gepulvertes Calciumcarbid in kleinen Portionen in eine abgekühlte concentrirte, wässerige Jod-Jodkaliumlösung bis zur Entfärbung ein. Die beiden Jodverbindungen entstehen neben einander nach den Gleichungen: $C_2Ca + 4\,J = C_2J_2 + CaJ_2$ und $C_2Ca + 6\,J = C_2J_4 + CaJ_2$. Um das an Kalium und Calcium gebundene Jod ebenfalls nutzbar zu machen, setzt man hierauf eine Lösung von Kaliumjodat hinzu, säuert mit wenig Salzsäure schwach an, so dafs etwas Jod frei wird, entfärbt mit Calciumcarbid und wiederholt den abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Calciumcarbid, bis mit Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung eintritt. Die Jodkohlenstoffe werden abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit kochendem Aether ausgezogen. Aus der filtrirten ätherischen Lösung wird der Aether bei gelinder Wärme abdestillirt. Das zurückbleibende graugelbliche Rohproduct ist ein Gemenge von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen und identisch mit dem Dijodacetylen von Berend [2]. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Eisessig scheidet sich nur Tetrajodäthylen aus. Wenn man einen Theil der Essigsäure abdestillirt, geht das Dijodacetylen mit über und wird aus dem Destillat durch Wasser ausgefällt. Zur Trennung gröfserer Mengen eignet sich besser die Destillation mit Wasser unter Druckverminderung, wobei das Dijodid übergeht und das Tetrajodid zurückbleibt. Das *Dijodacetylen*, C_2J_2, krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln. Es röthet sich schwach am Licht, verflüchtigt sich sehr leicht, riecht widerlich und greift die Schleimhäute stark an. Es schmilzt bei 78° und

[1] Ber. 30, 1200—1210. Als Mitarbeiter sind Stephan Werner und für die krystallographischen Untersuchungen Deecke genannt. — [2] JB. f. 1864, S. 488; f. 1865, S. 486; vgl. Baeyer, JB. f. 1885, S. 1401.

löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Dijodacetylen ist ein heftiges Gift für Mikroorganismen und eines der wirksamsten Antiseptica. *Tetrajodäthylen* [1]), C_2J_4, scheidet sich aus heifsem Toluol in gelben, glimmerähnlichen, optisch zweiaxigen Krystallen aus, welche keinen Geruch besitzen, bei 192° schmelzen und sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer als das Dijodacetylen lösen. Tetrajodäthylen wird unter dem Namen *Dijodoform* statt des Jodoforms bei Wundverbänden angewandt. Um nach der angegebenen Methode Tetrajodäthylen allein darzustellen, kocht man das Reactionsproduct statt mit Aether mit Toluol aus und trägt in die filtrirte siedende Lösung so lange Jod ein, bis ein geringer Ueberschufs davon vorhanden ist. Das Dijodacetylen geht unter diesen Umständen in Tetrajodäthylen über. Bei starker Belichtung verwandelt sich das Dijodacetylen zum Theil in Tetrajodäthylen und ein kohliges Zersetzungsproduct [2]); ohne ein solches Nebenproduct und fast quantitativ verläuft diese Umwandlung beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit concentrirter Schwefelsäure. — *Dijodäthylen*, welches zum Vergleich nach Sabanejew [3]) dargestellt wurde, bildet sich bei der Reaction von Calciumcarbid auf Jodlösung nicht. — Bei der Behandlung mit Chlor gehen beide Kohlenstoffjodide in *Perchloräthan* über; durch Brom wird das Dijodacetylen leicht, das Tetrajodäthylen schwerer in *Perbromäthan* übergeführt. Letzteres krystallisirt rhombisch und schmilzt unter Abspaltung von Brom bei 210 bis 215°. Wenn Stickstofftrioxyd durch eine ätherische Lösung von Dijodacetylen geleitet wird, so bildet sich *Nitrotrijodäthylen*, $C_2J_3NO_2$, von Berend schon in unreinem Zustande erhalten. Die reine Verbindung krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform mit etwas Ligroin in anscheinend rhombischen, citronengelben, seideglänzenden Nadeln. Sie schmilzt bei 107° und ist im Gegensatz zu Berend's Angabe sehr beständig. Wenn man bei der Darstellung der Nitroverbindung ätherische Jodlösung zusetzt, wird die Ausbeute an Trijodnitroäthylen erhöht. *O. H.*

G. de Chalmot. Acetylene dijodide [4]). — Veranlafst durch die Veröffentlichung von Biltz über Acetylendijodid (Vorsteh. Ref.) erklärt der Verfasser, dafs er vor einigen Jahren genau

[1]) Homolka u. Stolz, JB. f. 1885, S. 1338; Maquenne, JB. f. 1893, S. 624; Maquenne u. Taine, JB. f. 1893, S. 634. — [2]) Vgl. V. Meyer u. W. Pemsel, Ber. 29, 1411. — [3]) JB. f. 1875, S. 266. — [4]) Amer. Chem. J. 19, 877—878.

auf demselben Wege wie Biltz das Acetylendijodid erhalten habe; er fand den Schmelzp. 82°, während Biltz 78° angiebt. Beim Hinzufügen von Jod zu einer Lösung von Acetylen in Kalilauge erhielt der Verfasser nicht eine Spur Aethylentetrajodid, sondern einen Körper, der, aus Benzol umkrystallisirt, weifse Nadeln bildete und die Schleimhäute, besonders die der Augen, stark reizte. Brom gab eine analoge Verbindung, die ein Oel von sehr unangenehmem Geruch darstellte. Mit der Luft in Berührung gebracht, entzündete sich dieselbe sofort. Ob diese Erscheinung von einer Beimischung von Bromacetylen herrührte, oder ob die Substanz selbst diese Eigenschaft besitzt, konnte nicht ermittelt werden. *Bru.*

Nitroderivate.

J. Tscherniac. Zur Darstellung von Monobromnitromethan [1]). — Nitromethan (15 g) wird in 786 g Barytwasser (23,7 g BaO im Liter) gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung zu 39 g Brom gegossen. Das Brom wird zuvor mit Eisstücken überschichtet. Dann wird mit schwefliger Säure entfärbt und das *Monobromnitromethan* (Ausbeute 29,5 g) durch schnelle, mehrmals wiederholte Destillation gewonnen. Es läfst sich so die Darstellung des Natriumsalzes ganz umgehen. *Se.*

Louis Henry. Sur divers composés nitrés aliphatiques [2]). — Die Darstellung des *Nitroäthylalkohols (biprimäres Nitroäthanol)*, $CH_2NO_2 . CH_2OH$ [3]), gelang nicht durch Condensation von Formaldehyd mit Nitromethan, dagegen entsteht derselbe durch Einwirkung von Silbernitrit auf *Aethylenmonojodhydrin* [4]), am besten in ätherischer Lösung. Als Nebenproducte, welche noch nicht näher untersucht sind, entstehen eine Säure, deren Silbersalz in kleinen Nadeln krystallisirt, sowie ein in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel. Der *Nitroäthylalkohol* (Ausbeute 71 Proc.) ist eine Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack und dem spec. Gew. 1,270 bei 15°. Er siedet unter 35 mm Druck bei 119 bis 120°, unter gewöhnlichem Druck unter leichter Zersetzung bei 194°, verbrennt lebhaft mit gelblicher, gelb und grün geränderter Flamme und ist in Wasser, Alkohol, sowie in Aether

---

[1]) Ber. 30, 2588. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 547—578. — [3]) Vgl. V. Meyer u. R. Demuth, JB. f. 1888, S. 1404; f. 1890, S. 1120. Die Reindarstellung gelang nicht wegen Anwendung eines unreinen Monojodhydrins. — [4]) JB. f. 1867, S. 564; f. 1889, S. 1320; f. 1890, S. 1120.

leicht löslich. Durch Zusatz von Natriumsulfat wird er aus seiner wässerigen Lösung als Oel abgeschieden. Er krystallisirt auch bei — 80° noch nicht. *Nitropropylen*, $CH_2{=}CH{-}CH_2NO_2$ [1]), entsteht aus *Propylenbromür* und Silbernitrit. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von bitterem, sehr scharfem Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Seine Dichte ist 1,051 bei 21°. Es siedet unter 760 mm Druck bei 125 bis 130°, unter 180 mm Druck bei 87 bis 89°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt in der Regel zum Schlufs eine Explosion ein, hauptsächlich, wenn die Temperatur etwas über 130° steigt. Mit Natriumäthylat giebt es die schon früher [1]) beschriebene Natriumverbindung. Am Licht bräunt es sich allmählich. — *1-1-Chlornitroäthan*, $CH_3{-}CH{<}^{Cl}_{NO_2}$, entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Lösung des Nitroäthans oder durch Eingiefsen dieser Lösung in eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. Es ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Aceton, Dichte 1,247 bei 7,5°, Siedepunkt 124 bis 125° unter 758 mm Druck. *1-2-Chlornitroäthan*, $CH_2Cl-CH_2NO_2$ [2]), wird gebildet bei directem Erwärmen von Chlorjodäthylen, CH_2Cl-CH_2J, mit überschüssigem Silbernitrit. Als Nebenproduct scheint die isomere Nitrosoverbindung zu entstehen. Das 1-2-Chlornitroäthan ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w., Dichte 1,405 bei 7°, Siedepunkt 173 bis 174° unter gewöhnlichem, 105° unter 72 mm Druck. *Chlor-1-nitro-2-propylen*, $CH_2Cl.CHNO_2.CH_3$, entsteht analog dem Nitro-1-chlor-2-propylen [3]) aus Mononitropropylalkohol und Phosphorpentachlorid in geringer Ausbeute. Es ist wie sein Isomeres eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Dichte 1,200 bei 18°, Siedepunkt 170 bis 174° unter 155 mm, 94° unter 46 mm Druck. *2-Chlor-2-nitroisopropan*, $CH_3{-}CClNO_2{-}CH_3$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von *Nitroisopropan*. Es ist

---

[1]) Vgl. V. Meyer, JB. f. 1872, S. 287—293; P. Askenasy, Ber. 25, 1701. Die Reindarstellung des Nitropropylens gelang nicht, dagegen wurden verschiedene Derivate desselben beschrieben. — [2]) Vgl. V. Meyer, JB. f. 1872, S. 290; (Monojodnitroäthan, Monobromnitroäthan). V. Meyer und Demuth, JB. f. 1890, S. 1122. Dafs Letzteren die Reindarstellung nicht gelang, ist bei der geringen Ausbeute erklärlich, da sie zu wenig Substanz anwandten. — [3]) Vgl. L. Henry, Belg. Acad. Bull. [3] 29, 837; 32, 31.

eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser. Dichte 1,179 bei 16°, Siedepunkt 133 bis 134° unter 758 mm Druck. *Primäres Tetrachlornitropropan*, $CCl_3-CHCl-CH_2NO_2$, wird in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. gewonnen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Trichlornitroisopropylalkohol* [1]) als eine stechend riechende Flüssigkeit von brennendem, unangenehmem Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol u. s. w. leicht löslich ist, unter 767 mm Druck ohne Zersetzung bei 199 bis 200°, unter 28 mm Druck bei 108 bis 109° siedet und bei 11° die Dichte 1,580 hat. Durch Zusammenstellung der Siedepunkte einer Reihe von bekannten Chlornitroverbindungen kommt Henry zu dem Schlufs, dafs die gleichzeitige Anwesenheit der Radicale Cl und NO_2 die Flüchtigkeit einer Verbindung begünstigt, dafs aber dieser Einflufs kaum mehr bemerkbar ist, wenn die beiden Radicale nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. *Se.*

Alkohole.

A. A. Jaroschenko. Eine neue Reaction zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole [2]). — Phosphortrichlorid verhält sich primären, secundären und tertiären Alkoholen gegenüber verschieden und kann zu deren Unterscheidung benutzt werden. Aus den primären entsteht nach der Gleichung $C_2H_5.OH + PCl_3 = C_2H_5OPCl_2 + HCl$ ein alkylphosphorsaures Chloranhydrid. Diese von N. A. Menschutkin (Ann. Chem. **139**, 343) und W. A. Kowalewsky (J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 217) untersuchte Reaction verläuft zwar stürmisch, jedoch ziemlich einheitlich; so z. B. lieferte Isobutylalkohol ca. 78 Proc. Ausbeute an dem erwünschten Körper. Als Nebenproduct der Reaction entstehen Kohlenwasserstoffe und Alkylchloride. Secundäre Alkohole werden durch Phosphortrichlorid in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt, so z. B. Isopropylalkohol in Propylen und Caprylalkohol (Hexylmethylcarbinol) in Caprylen. Man läfst den Alkohol unter guter Kühlung zum Chlorphosphor tropfen und erwärmt dann auf dem Wasserbade; die Ausbeuten betragen 80 bis 83 Proc.; nebenbei bilden sich geringe Mengen von Alkylchloriden. Tertiäre Alkohole werden durch Phosphortrichlorid fast quantitativ in die zugehörigen Chlorhydrine übergeführt. *Br.*

---

[1]) Vgl. Belg. Acad. Bull. [3] 32, 17. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 223—227; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 334.

H. W. Hillyer. Aluminium Alcoholates[1]). — Der Beschreibung des Aluminiumäthylats (Amer. Chem. J. 19, 37) läfst der Verfasser die des Methylats und der beiden Propylate folgen. Die Reaction findet auch hier nur bei vollkommenem Ausschlufs von Wasser und bei Gegenwart eines trockenen Chlorids, wie Platin-, Mercuri-, Stanni-, Eisen- oder auch frisch hergestelltem Aluminiumchlorid statt. Es beginnt beim Zusammenbringen eines dieser Chloride mit Aluminium und dem betreffenden Alkohol eine heftige Wasserstoffentwickelung, die, falls man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erwärmt, mehrere Stunden anhält. Aus den Chloriden und dem betreffenden Alkohol bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Additionsproduct, das dann auf das Aluminium resp. auf eine additionelle Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Alkohol einwirkt. Bei Anwendung von Isopropylalkohol und Stannichlorid konnte eine solche Verbindung von der wahrscheinlichen Formel $SnCl_4 . 3 C_3H_7OH$ krystallinisch erhalten werden. Statt der Chloride läfst sich auch trockenes Salzsäuregas verwenden. — Das Aluminiummethylat bildet eine gelatinöse Masse, die weder geschmolzen noch destillirt werden konnte. Normal-Propylalkohol giebt mit Aluminium und Stannichlorid eine zunächst gelinde, aber bald heftig werdende Reaction. Das entstehende Product siedet bei 235 bis 255°. Das Destillat bildet eine bernsteinfarbene Flüssigkeit, die bald zu einer bei 60° schmelzenden Masse erstarrt, die die Zusammensetzung des Aluminiumpropylats, $Al(C_3H_7O)_3$, besitzt. Das Isopropylat läfst sich auch unter vermindertem Druck nicht destilliren. Amylalkohol dagegen giebt mit Aluminium eine Verbindung von gelber Farbe, die unter 12 mm Druck bei 291° siedet. *Bru.*

H. W. Wiley. Eine veränderte Form des Ebullioskops[2]). — Bei den gebräuchlichen Arten zeigt das Thermometer in den Dämpfen eine zu hohe Temperatur an, wenn in Wasser oder Alkohol gelöste Substanzen den Siedepunkt erhöhen. Ferner ist der Alkoholgehalt der Dämpfe gröfser als der des Rückstandes. Drittens treten durch das Zurückleiten der condensirten Dämpfe, an den nicht condensirten vorbei, Temperaturschwankungen ein, die Fehler von mehreren Zehnteln Procent veranlassen können. Viertens übt wechselnder Barometerstand auf den Siedepunkt der Wasserdämpfe einen Einflufs aus. Diesen Uebelständen wird durch folgenden Apparat abzuhelfen versucht. Das Alkoholgemisch, das vortheilhaft bis zu 5 Proc. Gehalt verdünnt wird,

---

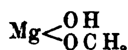
[1]) Amer. Chem. J. 19, 597—603. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 1063—1067.

kommt mit einigen Platinschnitzeln in einen Kolben, durch dessen Stopfen ein in Centigrade getheiltes, durch Kathetometer abzulesendes Thermometer, wie es bei Molekulargewichtsbestimmungen gebraucht wird, mit einer Quecksilbersäule bis 5° und umgeben von einem Wassermantel, sowie ein Kugelkühler gehen, aus dem das Condensat durch einen unten am Kolben angebrachten Tubus mit Röhre unter die Oberfläche der Flüssigkeit tritt. Der Kolben steht auf einer Asbestplatte, die in der Mitte ein Loch hat, das etwas kleiner als sein Boden ist. Auf derselben Asbestplatte steht ein gläserner, den Kolben umgebender Schutzcylinder, der von einer Kautschukplatte bedeckt ist. Man erhitzt so lange, bis ein in diesen Cylinder tauchendes Thermometer etwa 90° zeigt und liest, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten siedet, an dem anderen Thermometer in Zwischenräumen von einer halben Minute zwei Minuten lang ab. Dadurch werden die aus kleinen Temperaturschwankungen herrührenden Fehler auf ein Minimum vermindert. Der Apparat gestattet leichtes Arbeiten, schnelle Beschickung und Entleerung und ermöglicht mindestens drei Alkoholbestimmungen in der Stunde. Wenn man gleichzeitig an diesem und an einem zweiten gleichen, aber mit Wasser gefüllten Apparate die Temperatur abliest, kann man die durch den wechselnden Luftdruck nothwendig werdenden Correcturen anbringen. Enthält die Flüssigkeit nicht mehr als 5,5 Proc. Alkohol, so entspricht eine Aenderung von 0,8° im Siedepunkte des Dampfes einer Aenderung von etwa 1 Volumproc. Alkohol. *Ps.*

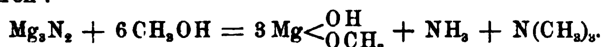
Emerich Szarvasy. Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid [1]. — Während Aethylalkohol gar nicht auf Magnesiumnitrid einwirkt, ist die Einwirkung von Methylalkohol eine sehr heftige. Es wurden die Versuche angestellt im Rohre bei 270° und 100° und unter gewöhnlichem Druck bei Zimmertemperatur und bei Eiskühlung. Bei den beiden ersten Versuchen wurden Ammoniak, Trimethylamin und Wasserstoff entwickelt, während der Rückstand eine graue, poröse Masse darstellt, welche beim Erhitzen brennbare Gase, wie Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff, entwickelte. Bei den Versuchen ohne Druck wurden an Gasen nur Ammoniak und Trimethylamin, und zwar, wie oben, im Verhältnifs von etwa 3:2 erhalten. Unter 0° findet keine Reaction statt; erst bei + 6° beginnt die Reaction ruhig und verläuft bis zu Ende. Der hierbei erhaltene weifse, sehr hygroskopische Rückstand ist nach $MgCH_4O_2$ zusammengesetzt.

[1] Ber. 30, 305—309.

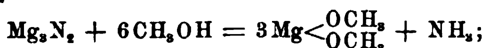
Mit Wasser oder Säuren wird er in das Metallsalz und Methylalkohol zersetzt, so dafs er die Constitution



haben mufs, also Magnesiumhydroxymethylat zu nennen ist. Bei trockenem Erhitzen in einem eigens dazu hergestellten Apparat entsteht bei 350 bis 370° im Vacuum ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs $2H_2:CO$. Die Umsetzung von Magnesiumnitrid mit Methylalkohol ist also zu formuliren:



Daneben läuft aber auch, besonders bei hoher Temperatur, noch die Reaction:



daher der immer gefundene Ueberschufs an Ammoniak. *Ldt.*

Emerich Szarvasy[1]) erhielt *Magnesiummethylat*, $Mg(OCH_3)_2$, nach der Gleichung $Mg + 2CH_3OH = Mg(OCH_3)_2 + H_2$, einmal durch Behandeln von ganz blankem Magnesium mit Methylalkohol bei Zimmertemperatur und dann auch durch dreistündiges Erhitzen von Magnesium mit Methylalkohol in der Pfungst'schen Röhre auf 200°. Dasselbe stellt ein weifses, amorphes, so gut wie unlösliches Pulver dar, welches sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in Magnesiumhydroxyd und Methylalkohol umsetzt. Mit Säuren giebt es das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol. An der Luft ist es nur wenig beständig, durch Feuchtigkeit wird es zersetzt, auch zersetzt es sich schon beim Erhitzen auf 80°. Mit 3 Mol. Krystall-Methylalkohol krystallisirt es in durchsichtigen, in einer Pyramide endenden, in Methyl-, Aethylalkohol und Benzol löslichen Säulchen. Brom wirkt auf das krystallalkoholfreie Magnesiummethylat nach der Gleichung $Mg(OCH_3)_2 + 4Br_2 = MgBr_2 + 2CHBr_3 + 2H_2O$ unter Bildung von Magnesiumbromid und Bromoform ein. — Im Weiteren berichtet Verfasser[2]) über die Darstellung von *methylkohlensaurem und methylschwefligsaurem Magnesium.* Er erhielt das *methylkohlensaure Magnesium*, $Mg(OCOOCH_3)_2$, durch Einleiten von Kohlensäure in die methylalkoholische Lösung des Magnesiummethylats nach der Gleichung $Mg(OCH_3)_2 + 2CO_2 = Mg(OCOOCH_3)_2$ als weifses, amorphes Pulver, welches durch Säuren in Kohlensäure, das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol, durch

[1]) Ber. 30, 806. — [2]) Daselbst. S. 1836.

Wasser in Magnesiumcarbonat und Methylalkohol zersetzt wird. Der Kohlensäure analog verhält sich auch das Schwefeldioxyd dem Magnesiummethylat gegenüber. Das nach der Gleichung $Mg(OCH_3)_2 + 2SO_2 = Mg(OSOOCH_3)_2$ beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine methylalkoholische Lösung von Magnesiummethylat entstehende *methylschwefligsaure Magnesium*, $Mg(OSOOCH_3)_2$, ist ebenfalls ein weifses, in Methylalkohol sehr leicht und auch in Benzol und Chloroform lösliches Pulver, aus welchen Lösungen es durch Aceton in Flocken ausgeschieden wird. Durch Säuren wird es in Schwefeldioxyd, das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol gespalten, durch Wasser in Magnesiumbisulfid und Methylalkohol umgewandelt. Das methylschwefligsaure Magnesium kann auch durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine methylalkoholische Lösung von methylkohlensaurem Kalium erhalten werden, wobei die Kohlensäure von der schwefligen Säure verdrängt wird. *Wt.*

Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M. Ueber das Vorkommen von Aethylalkohol im rohen Holzgeist [1]. — Da die Behauptung von V. Hemilian [2], dafs der rohe Holzgeist nicht unbeträchtliche Mengen von Aethylalkohol enthalte, bis jetzt unwidersprochen geblieben ist, so wurde durch Versuche festgestellt, dafs *Aethylalkohol* in nachweisbarer Menge im *rohen Holzgeiste nicht* vorkommt. *Wt.*

P. Fritzsche. *Künstlicher Alkohol* [3]. — Nach einer Uebersicht der Geschichte des *künstlichen Alkohols* (Spaltung der aus Aethylen und Schwefelsäure entstehenden Aethylschwefelsäure durch Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure) wird darauf hingewiesen, dafs die Absorption des Aethylens durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte sehr langsam vor sich geht. Der zeitliche Verlauf der Reaction wurde durch einige Versuche erforscht. Es ergab sich, dafs die Absorption des Aethylens durch heifse, concentrirte Schwefelsäure genügend rasch bewirkt wird, so dafs die Einführung dieser Reaction in die Praxis keine Schwierigkeiten haben würde. Die von Mallet [4] angegebene weitgehende Verdünnung der Aethylschwefelsäure mit Wasser (7500 bis 9000 kg Wasser auf 1500 kg Schwefelsäure) ist zur Gewinnung des Alkohols aus der Säure nicht erforderlich. Es läfst sich vielmehr fast der ganze in der Aethylschwefelsäure enthaltene Aethylalkohol gewinnen, wenn die destillirte Mischung

[1] Chemikerzeit. 20, 1015—1016. — [2] Ber. 8, 661, 768. — [3] Chem. Ind. 20, 266—271. — [4] Repert. de chim. appliquée 1863, S. 336.

50 Proc. Wasser enthält. Die vorhandene freie Schwefelsäure beeinflufst die Ausbeute nicht. — Um 1 hl Alkohol zu gewinnen, sind nicht, wie Mallet angegeben hat, 1500 kg Schwefelsäure mit Aethylen zu sättigen, sondern nur 350 kg. Zur Verdünnung dieser Schwefelsäuremenge sind 500 kg Wasser erforderlich. Zum Concentriren der Schwefelsäure ist also keineswegs so viel Wasser zu verdampfen, dafs dies ein Hindernifs für die künstliche Gewinnung des Alkohols sein könnte. Der Gesammtaufwand an Schwefelsäure stellt sich für 1 hl Alkohol auf 450 kg, von welchen 400 kg wiedergewonnen werden können. Die Darstellung von Alkoholpräparaten aus dem Aethylen der Kohlengase könnte unter Umständen nutzbringend ausgeführt werden. *Se.*

X. Radziszewski. Gewinnung von aldehydfreiem Spiritus durch einmalige Reinigung [1]). Russ. Priv. Nr. 95 vom 30. Juni 1896. — Der Rohspiritus wird unter sorgfältigem Umrühren vorsichtig mit etwa 50 proc. Natronlauge versetzt, bis gerade zur alkalischen Reaction auf Lackmuspapier. Dann läfst man einige Stunden stehen und giebt, falls die alkalische Reaction verschwunden ist, noch etwas Lauge zu. Anderenfalls wird die Mischung mit Wasser auf 50° gebracht und durch Asbest filtrirt, das die Fuselöle zurückhält, ohne Aldehyd zu bilden. Die Asbestfilter können immer wieder verwendet werden, wenn sie mit Salzsäure gewaschen und dann ausgeglüht werden. Kartoffelspiritus kann man dann direct rectificiren, anderen Rohspiritus mufs man mit Säure neutralisiren. Die Spiritusdämpfe werden, um Aldehydbildung zu vermeiden, durch ein Gefäfs mit Aetzkali und durch ein solches mit mit Schwefelsäure getränktem Asbest geleitet, um die Aldehydbildung zu verhindern. *Ldt.*

Ernest Barillot. Sur la rectification industrielle des produits organiques [2]). — Verfasser hat zur Rectification von organischen Producten, wie Methyl-, Aethylalkohol etc., einen Apparat construirt, den er Selbstrectificirer nennt. Er ist eine Modification des Apparates von Perrier und beruht auf den beiden Principien: 1. Jedes Dampfgemisch verliert in einem auf einer bestimmten Temperatur gehaltenen Raume alle die Bestandtheile, deren Siedepunkt unter der Temperatur des Luftbades liegt. 2. Will man daher mehrere Körper, die, sagen wir, die Siedepunkte 40°, 60°, 80° haben, entfernen, so läfst man das Dampfgemisch erst durch ein Luftbad von 41°, dann 61° und dann 81° streichen. Die erhaltenen Resultate sollen später veröffentlicht werden. Hinsichtlich näherer

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 400. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 635—638.

Beschreibung und Abbildung des Apparates sei auf das Original verwiesen. *Ldt.*

P. Yvon. De l'emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu [1]). — Durch Behandlung von 90- oder 95 procentigem Alkohol mit dem vierten Theile seines Gewichtes grob gepulvertem *Calciumcarbid* bis zum Aufhören der Acetylenentwickelung und darauf folgende Destillation läfst sich vollkommen wasserfreier *Alkohol* leicht herstellen. Die ersten Antheile des Destillates enthalten etwas Acetylen. Der so gewonnene absolute Alkohol wird durch Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol von dem darin gelösten Acetylen befreit und nochmals von dem gebildeten Acetylenkupfer abdestillirt. Das Calciumcarbid ist demnach ein sehr empfindliches Reagens zum Nachweise der kleinsten Mengen Wasser in Alkohol. *Se.*

Georges Jacquemin. Rationelle Denaturirung des Alkohols [2]). — Verfasser schlägt vor, Sulfhydrate oder Sulfide mit alkoholischen Radicalen oder Aldehyd-, Keton- oder Phenolradicalen für sich allein oder mit anderen denaturirenden Substanzen zu verwenden. Besonders geprüft hat der Verfasser das schwefelhaltige Oel von Zeifs, welches ein Trihydrat des Aethylsulfhydrats ist. Es siedet zwischen 70 und 120° und läfst sich weder durch Destillation, noch durch Fällung beseitigen. 5 g dieses Oeles scheinen zur Denaturirung eines Hectoliters Alkohol zu genügen. Der Geruch ist genügend, um den Alkohol ungeniefsbar zu machen, trotzdem ist er nicht so unangenehm, als dafs man den so denaturirten Alkohol nicht zu Beleuchtungszwecken verwenden könnte. Das Mittel verhindert die Leuchtkraft nicht, auch schadet nichts die geringe Menge schwefliger Säure, die als Verbrennungsproduct auftritt. *Tr.*

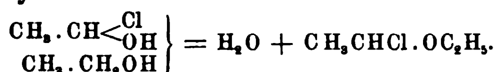
E. Bamberger und A. Einhorn. Zur Kenntnifs der im Fuselöl enthaltenen Basen [3]). — Verfasser untersuchten bei Gelegenheit von in amylalkoholischer Lösung ausgeführten Reductionen das Lösungsmittel auf Basen, wobei sie sowohl 2,5-Dimethylpyrazin, als auch Pyridin mit Sicherheit nachweisen konnten. Den bei der Reduction von p-Amidophenol benutzten Benzylalkohol nämlich schüttelten sie gut mit concentrirter Schwefelsäure aus, konnten dann aus der sauren Lösung nach Neutralisation mit Natron und Aether ein hauptsächlich Pyridin enthaltendes Basengemisch isoliren, während sie mittelst Kali aus dem Rückstande

---

[1]) Compt. rend. 125, 1181. — [2]) Daselbst 122, 1502—1503. — [3]) Ber. 30, 224—229.

die stärkeren, hauptsächlich aus Dimethylpiperazin bestehenden Basen erhielten. Rein isolirt aus dem ersten Theile konnte jedoch das Pyridin nicht werden der geringen Menge wegen. Aus dem zweiten Theile aber wurden die Basen als Carbonate entfernt, mit Stangenkali zersetzt und oftmals ausgeäthert, da sie verhältnifsmäfsig schwer (nicht unlöslich, wie Stöhr angiebt) sind. Das so erhaltene 2,5-Dimethylpiperazin hatte den Schmelzp. 109 bis 110°. Aus den Mutterlaugen konnte noch Piperidin mittelst Phenylsenföl isolirt werden. Zur Identificirung wurde das Piperazin zuerst in sein Dibenzoat vom Schmelzp. 224 bis 225° übergeführt, prachtvolle Prismen, die denen des aus dem „Lycetol" dargestellten Dibenzoats vollständig identisch waren. Die hieraus regenerirte Base stimmte in jeder Hinsicht mit den Angaben Stöhr's [1]) überein. In sehr concentrirter wässeriger Lösung ist es mit Wasserdampf flüchtig. Die aus reinstem Kahlbaum'schem Amylalkohol auf ähnliche Weise direct erhaltenen Basen liefsen sich durch fractionirte Destillation in ganz reines Dimethylpyrazin und in Pyridin neben anderen concentrirten Basen scheiden. — Bei der Reduction des p-Amidophenols wurde übrigens auch eine sauerstoffhaltige Base der Zusammensetzung $C_{10}H_{21}N_3O$ gefunden, deren Harnstoffderivat und Platindoppelsalz erhalten wurde. *Ldt.*

A. Brochet. Considerations relatives à l'action du chlore sur l'alcool éthylique. Theorie de l'action du chlore sur l'alcool éthylique [2]). — Verfasser bespricht die von Fritsch [3]) aufgestellte Erklärung für die bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol entstehenden Reactionen und Producte, die er als nicht ganz den Thatsachen entsprechend bezeichnet. Er findet vielmehr in der Reaction von Wurtz und Frapolli eine geeignete Grundlage der Erklärung. Danach wirkt Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Aldehyd unter Bildung von Monochloräthyläther, wobei, nach der Analogie der Entstehung von Monochlormethylalkohol unter ähnlichen Bedingungen, zuerst Monochloräthylalkohol entsteht, der unter der wasserentziehenden Wirkung der Salzsäure den Monochloräthyläther liefert:

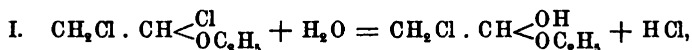


$$\left.\begin{matrix} CH_3.CH<^{Cl}_{OH} \\ CH_3.CH_2OH \end{matrix}\right\} = H_2O + CH_3CHCl.OC_2H_5.$$

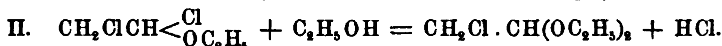
Durch Einwirkung von Alkohol auf diesen Körper entsteht dann wieder Acetal. Man hat sich also nach dem Verfasser die Reihenfolge der Reactionen folgendermafsen zu denken: Zuerst bildet

[1]) J. pr. Chem. 47, 491, 494. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 224—230. — [3]) Ann. Chem. 279, 288.

sich, so lange es der zunehmende Säuregehalt erlaubt, Aethylessigester; ist diese Grenze erreicht, dann bildet sich Monochloralkohol, dessen Bildung ebenfalls bei einem gewissen Säuregehalt beendet ist. Von jetzt ab entsteht direct Dichloralkohol, der aber unter dem wasserentziehenden Einflusse der Salzsäure mit Alkohol Dichloräthyläther bildet. Gleichzeitig wird in einem Theile des Dichloralkohols ein drittes Chloratom substituirt, eine Reaction, die jedoch nur in der Wärme vollständig beendet wird, wobei die Salzsäure entweicht. Und jetzt, nach Entfernung der Salzsäure, wirkt der Alkohol oder das entstandene Wasser auf die chlorirten Aether ein; mit ersterem entstehen dann die Di- und Trichloracetale, mit letzterem die entsprechenden Alkoholate, also:



$$\text{I.}\quad CH_2Cl\,.\,CH{<}^{Cl}_{OC_2H_5} + H_2O = CH_2Cl\,.\,CH{<}^{OH}_{OC_2H_5} + HCl,$$



$$\text{II.}\quad CH_2ClCH{<}^{Cl}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH = CH_2Cl\,.\,CH(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

In dem Maſse, wie der Alkohol hierbei verbraucht wird, schlägt die Reaction wieder um, die Salzsäure verwandelt die Acetale wieder in Chloräther, so daſs also I. die bleibende Reaction ist. Unterdessen wirkt Chlor weiter substituirend ein, so daſs man schlieſslich Chloralkoholate als Endproducte hat. *Ldt.*

Fonzes Diacon. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Alkohole [1]). — Ebenso wie Glycerin [2]) reducirt auch Aethylalkohol Sublimat zu Calomel unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd. Bei Hexiten, wie überhaupt bei Alkoholen, die reicher an Hydroxylen sind, scheint die Reduction des Sublimats um so energischer vor sich zu gehen. So verkohlt ein inniges Gemenge von Sublimat und Mannit schon bei 140° vollkommen unter Calomelbildung. In Lösung wirkt der Mannit auf Sublimat langsamer ein. Beim Kochen der Lösung mit Phenylhydrazinacetat wurde eine geringe Menge von gelben Krystallnadeln erhalten. Im Rohr auf 150° erhitzt, verkohlt eine concentrirte Lösung von Mannit unter Bildung von Calomel aus Sublimat, doch lieſs sich bisher Mannitose dabei nicht isoliren, da die Reaction entweder zu schnell oder zu langsam verlief. *Rh.*

Th. Ed. Thorpe. The so called Hydrates of Isopropylic Alcohol [3]). — Die Siedepunkte der sämmtlichen bis jetzt beschriebenen *Hydrate des Isopropylalkohols*, $2\,C_3H_8O, H_2O$ [4]); $3\,C_3H_8O, 2\,H_2O$

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 762—763; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 288. — [2]) Ref.: Chem. Centr. 66, II, 288. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 920—925. — [4]) Erlenmeyer in der im JB. f. 1863, S. 494 erwähnten Abhandlung.

und $3\,C_3H_8O, H_2O$ [1]); C_3H_8O, H_2O [2]), welche ohnehin zwischen sehr engen Grenzen liegen, sind nicht ganz constant. Bei der fractionirten Destillation des wasserhaltigen *Isopropylalkohols* zeigte sich, dafs mit steigendem Siedepunkt die Dichte abnimmt, d. h., dafs der gröfste Theil des Wassers anfangs übergeht. Durch Behandlung der verschiedenen Fractionen mit entwässertem Kupfersulfat und wiederholte Destillation wurde schliefslich ein einheitliches Product vom spec. Gew. 0,7982 bei $\frac{4^0}{4^0}$, 0,7903 bei $\frac{15^0}{15^0}$ und dem Siedepunkt 82,1° (corr.) [3]) erhalten. Gemische von Isopropylalkohol mit Wasser in dem von den vorstehenden Formeln verlangten Verhältnifs wurden längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Auch hier wurde gefunden, dafs das specifische Gewicht des Rückstandes niedriger geworden war. Auch als ein Luftstrom über ein derartiges Gemisch geleitet wurde, nahm der Gehalt des Rückstandes an Isopropylalkohol zu. Die Hydrate des Isopropylalkohols bestehen daher weder bei höherer, noch bei gewöhnlicher Temperatur, sie sind einfache Gemische von Wasser und Isopropylalkohol. Für die *specifischen Gewichte* solcher Gemische von 100 bis 75 Proc. Isopropylalkohol wird schliefslich eine *Tabelle* angegeben, aus der hervorgeht, dafs die specifischen Gewichte ziemlich genau proportional dem Wassergehalt steigen. *Se.*

Lucien Gentil. Contribution à l'étude de la formation de l'alcool amylique dans les fermentations industrielles [4]). — Die Untersuchung bezweckte die Prüfung der von Lindet und Perdrix einerseits, von Kruis und Raymann andererseits bezüglich der Bildung von *Amylalkohol* bei den industriellen Gährungsvorgängen ausgesprochenen Ansichten. Während nach Lindet und Perdrix die Bildung des Amylalkohols durch Mikroben erfolgt, die von der Hefe verschieden sind, fanden Kruis und Raymann [5]), dafs bei der durch Hefe eingeleiteten alkoholischen Gährung sterilisirter Flüssigkeiten sich meistens Amylalkohol bildet. Gentil benutzte eine aus 1350 g raffinirtem Zucker, 8 Liter filtrirtem Vanne-Wasser und 815 ccm Maltopepton bestehende, durch dreistündiges Erhitzen auf 130° sterilisirte Nährflüssigkeit, in die er eine aus gährendem Rübensaft gewonnene reine Hefe P, welche sehr schwer Sporen bildete und in einer amylalkoholhaltigen Flüssigkeit

[1]) JB. f. 1865, S. 489 (Linnemann). — [2]) JB. f. 1888, S. 1713 (Ruhemann u. Carnegie). — [3]) JB. f. 1882, S. 28 (Zander). — [4]) Monit. scientif. [4] 11, 568—570. — [5]) Daselbst 10, 713.

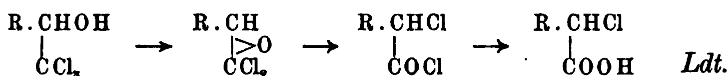
gewachsen war, aussäete. Die Versuchstemperatur war 35°, die Gährung begann nach 24 Stunden, sie war vom zweiten bis zum sechsten Tage sehr lebhaft, nach zehn Tagen entwickelten sich keine Gasblasen mehr, nach 16 Tagen wurde der Versuch abgeschlossen. Der Zuckergehalt der Würze sank während des Versuches von 15 Proc. auf 6,6 Proc. Die vergohrene Flüssigkeit wurde unter Anwendung sehr genauer Apparate fractionirt, jedoch liefs sich unter den Destillationsproducten keine Spur *Amylalkohol* auffinden. — Es ist demnach, in Uebereinstimmung mit den Arbeiten von Lindet und Perdrix, die Ursache der Bildung von Amylalkohol bei industriellen Gährprocessen aufserhalb der Erscheinung der eigentlichen alkoholischen Gährung zu suchen. *Se.*

Louis Henry. Ueber verschiedene Trimethylenverbindungen[1]). — In Fortsetzung seiner früheren[2]) Untersuchung beschreibt Verfasser folgende Verbindungen. 1. *Trimethylenmonojodhydrin*, $HOCH_2.CH_2.CH_2J$, durch Erwärmen von Trimethylenchlorhydrin mit Jodnatrium in methylalkoholischer Lösung am Rückflufskühler dargestellt, ist eine farblose, am Licht braun werdende, dickliche Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch und sehr stechendem, an Rettig erinnerndem Geschmack. Es hat bei 13° das spec. Gew. 2,349, siedet unzersetzt unter 38 mm Druck bei 115° und unter 748 mm Druck bei 225°. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, in Wasser schwer. Das Jodatom dieser Verbindung besitzt eine beträchtliche Reactionsfähigkeit. 2. *Trimethylenjodoacetat*, $CH_2J.CH_2.CH_2(C_2H_3O_2)$, entsteht beim Erwärmen von Trimethylenchloroacetat mit Jodnatrium und Methylalkohol am Rückflufskühler in fast theoretischer Ausbeute. Es ist eine dickliche, angenehm riechende und stechend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,112 bei 13° und siedet unzersetzt bei 207 bis 210° unter 757 mm Druck. *O. H.*

J. Jocicz. Synthese des Trichlormethylisopropylcarbinols und sein Verhalten gegen Kalilauge[3]). — Die Synthese des Carbinols geschah nach folgendem Verfahren. 50 g Isobutyraldehyd und 25 g frisch geglühter Kalk wurden nach und nach mit 39 g sehr fein gepulvertem Aetzkali versetzt, das in Aether suspendirt war. Die bald erstarrende Masse wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und mit 164 g Chloroform und 200 g Aether gemischt. Dann wurde die Masse mit Aether ausgezogen und der Auszug

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 407—412. — [2]) Daselbst [3] 32, 253. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 1014—1015; J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 103—119.

wiederholt fractionirt. Der bei 190 bis 191° und 30 mm Druck übergehende Theil war fast reines *Trichlormethylisopropylcarbinol.* Dasselbe ergiebt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° die α-Oxyisovaleriansäure, mit Chromsäuregemisch ein Keton der Formel $(CH_3)_2CH.CO.CCl_3$ vom Siedep. 164,5 bis 165° und dem Schmelzp. 5°. Da durch 30 proc. Kalilauge die Spaltung des Ketons in Isobuttersäure und Chloroform erfolgt, so ergiebt sich daraus aufser der Constitution des Ketons auch diejenige des Carbinols, nämlich als $(CH_3)_2CH.CHOHCCl_3$. Durch Einwirkung von 10 proc. Kalilauge auf das Carbinol unter Kühlung erhält man α-Chlorvaleriansäure vom Schmelzp. 35 bis 35,5°, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in α-Oxyisovaleriansäure übergeht. Daneben erhält man Isobutyraldehyd und Chloroform. Die Einwirkung der wässerigen Kalilauge besteht demnach einerseits in einer Spaltung des Carbinols, andererseits in folgender von Favorsky schematisirter Umwandlung:



Ldt.

Vamossy. Anesin [1]). — Als Anesin kommt als locales Anästheticum eine wässerige Auflösung des tertiären Trichlorbutylalkohols, der durch Umlagerung des Acetonchloroforms entsteht, in den Handel. Nach Versuchen von Vamossy wirkt dieser tertiäre Trichlorbutylalkohol ähnlich wie Chloralhydrat und erzeugt in Dosen von 0,5 bis 1 g einen normalen Schlaf. Auf das Blut hat der Körper keinen nachtheiligen Einflufs, als schwaches Antisepticum lähmt er Infusorien und Amöben. Auf das Herz wirkt er schwächend, doch kann der Mensch 1 g und noch darüber ohne schädliche Nebenwirkung nehmen. Die Formel des Trichlorbutylalkohols ist $(CH_3)_2 . COH . CCl_3$. Durch wässeriges Alkali wird er in Oxyisobuttersäure verwandelt. Anesin reducirt in der Kälte langsam ammoniakalische Silberlösung. *Tr.*

L. Henry. Zur Kenntnifs der nitrirten Alkohole [2]). — *Bromnitromethan* condensirt sich mit *Formaldehyd* leicht zu *Bromnitrotrimethylenglycol*, $CH_2(OH).CBr(NO_2).CH_2(OH)$, einem farblosen, in Wasser löslichen Körper vom Schmelzp. 107°, der in grofsen, prachtvollen Krystallen erhalten werden kann. — *Nitroäthanol*,

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 608. — [2]) Ber. 30, 2206; Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 250—252. — [3]) Von V. Meyer u. R. Demuth, JB. f. 1890, S. 1120, wurde die Darstellung dieser Verbindung erfolglos versucht.

$(OH)CH_2-CH_2(NO_2)$[3]), entsteht aus reinem Monojodhydrin und Silbernitrit als eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist und unter 35 mm Druck ohne Zersetzung bei 119 bis 120° siedet.

Se.

Louis Henry. Ueber verschiedene nitrirte Alkohole[1]). — *Nitropropanol-1-3*, $HO.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$, konnte durch Zusammenlagerung von Aethylenoxyd und Nitromethan nicht erhalten werden[2]). Dagegen entsteht es leicht beim Erwärmen von Trimethylenjodhydrin in ätherischer Lösung mit Silbernitrit. Der biprimäre Nitropropylalkohol ist eine farblose, ziemlich dicke und klebrige Flüssigkeit von schwachem, stechendem Geruch und stechendem Geschmack. Er hat bei 13° das spec. Gew. 1,173, siedet unter 32 mm Druck bei 138 bis 140° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Seine Dampfdichte, bei 130° in der Barometerleere bestimmt, entspricht der Theorie. Mit Piperidinmethylalkohol, $C_5H_{10}:N.CH_2OH$, condensirt er sich zu der Verbindung $(C_5H_{10}:N.CH_2)_2:C(NO_2).CH_2.CH_2OH$. Diese krystallisirt aus Methylalkohol in langen Nadeln, welche bei 70 bis 71° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, aber nicht in Wasser auflösen. Das *Acetat*[3]) des *Nitropropanols*, $C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$, wird aus dem Trimethylenjodoacetat und salpetrigsaurem Silber erhalten. Es ist eine farblose, mehr oder weniger dicke, schwach riechende, stechend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,191 bei 16° und dem Siedep. 140 bis 142° unter 38 mm Druck. — *Nitro-2-pentanol-3*, $CH_3.CHNO_2.CHOH.C_2H_5$, entsteht bei der Condensation von Nitroäthan und Propanal, die sich in Gegenwart von etwas Pottaschenlösung bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Die Verbindung ist eine farblose, wenig dicke Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und bitterem Geschmack. Sie hat bei 14° das spec. Gew. 1,071 und siedet unter 43 mm Druck bei 118 bis 121°; in Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — *Nitro-3-pentanol-2*, $CH_3.CHOH.CHNO_2.C_2H_5$, entsteht bei der Vereinigung von normalem Nitropropan und Aethylaldehyd und siedet unter 36 mm Druck bei 112°. — *Nitroisopentanol-1-2* (besser Methyl-2-nitro-4-butanol-3), $(CH_3)_2:CH.CHOH.CH_2NO_2$, entsteht aus Nitromethan und Isobutylaldehyd. Farblose Flüssigkeit von schwachem Aldehydgeruch und stechendem Geschmack mit ekelhaftem Nachgeschmack; spec. Gew. 1,096 bei 14°; Siedep. 120 bis

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 412—429. — [2]) Daselbst [3] 29, 834; [3] 33, 117. — [3]) Das *Chlorid*, siehe diesen JB., S. 1124.

123° unter 40 mm Druck. *Nitroisopentanol-2-1* (Methyl-2-nitro-3-butanol-4), $(CH_3)_2:CH.CHNO_2.CH_2OH$, bildet sich bei der Vereinigung von Methanal und primärem Nitroisobutan; es hat das spec. Gew. 1,0966 und siedet unter 36 mm Druck bei 138 bis 139°. — *Nitro-1-isohexanol-2* (besser Methyl-2-nitro-5-pentanol-4), $(CH_3)_2:CH_2.CH_2.CHOH.CH_2NO_2$, resultirt aus der Vereinigung von Nitromethan und Isoamylaldehyd bei Gegenwart von etwas Pottaschenlösung; spec. Gew. 1,025 bei 14°; Siedep. 127 bis 130° unter 38 mm Druck. — *Nitro-3-isohexanol-2* (besser Methyl-2 nitro-3-pentanol-4), $(CH_3)_2:CH.CHNO_2.CHOH.CH_3$, bildet sich aus primärem Nitroisobutan und Aethylaldehyd. Es hat das spec. Gew. 1,0533 und siedet unter 38 mm Druck bei 119 bis 123°. — *Chlornitro-2-propanol-1*, $CH_3.CClNO_2.CH_2OH$. Chlornitroäthan wird mit 40 proc. Methylaldehydlösung in kleinem Ueberschufs und mit etwas Pottasche geschüttelt, wobei unter freiwilliger Erwärmung Auflösung eintritt. Durch weiteren Zusatz von Pottasche wird der Chlornitropropylalkohol als farbloses, dickes Oel abgeschieden, welches bei 14° das spec. Gew. 1,370 hat und allmählich zu prismatischen Krystallnadeln erstarrt. Er schmilzt bei 13,5° und siedet unter 44 mm Druck unzersetzt bei 115°. Die in der Barometerleere bestimmte Dampfdichte entspricht der Rechnung. — *Bromnitro-2-propanol-1*, $CH_3.CBrNO_2.CHOH$, wird auf die gleiche Weise aus Bromnitroäthan und Methylaldehyd dargestellt. Es bildet weifse Krystallnadeln von sehr stechendem Geruch und Geschmack, dem Schmelzp. 42°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether etc. *O. H.*

Joseph Pauwels. Recherches sur les alcools nitrés. — Sur quelques dérivés du nitropropane primaire [1]). — Aus *primärem Propyljodür* und Silbernitrit wurde bei Gegenwart von Aether *primäres Nitropropan*, $CH_3-CH_2-CH_2(NO_2)$ [2]), dargestellt. Der Siedepunkt des ganz reinen Productes wurde unter 765 mm Druck zu 130 bis 131° gefunden [3]). Das spec. Gew. ist 1,009 bei 12°; 0,9999 bei 16,5°. Mischt man das primäre Nitropropan mit Formaldehyd (Methanal), letzteres in wässeriger Lösung und beide in äquimolekularen Mengen, so tritt zunächst keine Reaction ein, setzt man aber ein kleines Stückchen Kaliumbicarbonat hinzu, so entsteht unter beträchtlicher Temperaturerhöhung der *normale Nitrobutylalkohol [Nitro-(2)-butanol-(1)]*, $CH_3-CH_2-CH(NO_2)-CH_2OH$.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 645—675. — [2]) Vgl. V. Meyer und A. Ritter, JB. f. 1872, S. 291. — [3]) Meyer und Ritter hatten 125 bis 128°, Cahours 126 bis 130° angegeben.

Derselbe stellt eine bei niedriger Temperatur dickliche, bei 25° aber schon sehr bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und unangenehm bitterem Geschmack dar. Unter 35 mm Druck siedet er bei 127 bis 130°. In Wasser ist er ziemlich löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich. Seine Dichte ist 1,1365 bei 11,5°. Das *Natriumsalz* des Nitrobutanols ist eine weifse, in Alkohol unlösliche, in Wasser leicht lösliche Masse, deren wässerige Lösung durch die Lösungen der meisten Schwermetallsalze gefällt wird. Mit Formaldehyd (Methanal) im Ueberschufs behandelt, giebt der normale Nitrobutylalkohol ein *Mononitropropyläthylglycol [Methylol-(2)-nitro-(2)-butanol-(1)]*, $CH_2OH-CNO_2CH_2CH_3-CH_2OH$. Derselbe Körper entsteht, wenn man 2 Mol. Methanol auf 1 Mol. *Nitropropan* einwirken läfst und bildet auch schon bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen den Hauptbestandtheil des Destillationsrückstandes. Das Nitropropyläthylglycol krystallisirt in rein weifsen, bei 57 bis 58° schmelzenden Nadeln von bitterem Geschmack. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit überschüssigem Phosphorpentachlorid giebt der Nitrobutylalkohol in sehr geringer Ausbeute *Nitrobutylchlorür [Nitro-(2)-chlor-(1)-butan]*, $CH_3-CH_2-CHNO_2-CH_2Cl$, in Form einer grünlich gelben, durchsichtigen, sehr beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,165 bei 21°, welche unter 760 mm Druck bei 190° unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Salzsäure siedet. Mit Salpeterschwefelsäure giebt der Nitrobutylalkohol *Nitro-(2)-butylnitrat-(1)*, $CH_3-CH_2-CHNO_2-CH_2(NO_3)$, eine nahezu geruchlose, gelbliche, dicke Flüssigkeit von süfslichem, sehr stechendem Geschmack und der Dichte 1,242 bei 15,5°; aus Essigsäureanhydrid und Nitrobutylalkohol entsteht in geringer Ausbeute *primäres Nitrobutylacetat [Nitro-(2)-butyläthanoat-(1)]*, $CH_3-CH_2-CHNO_2-CH_2-OCOCH_3$, ebenfalls eine gelbliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, Dichte 1,0807 bei 21°, Siedep. 130° unter 35 mm Druck. Mit Acetaldehyd (Aethanal) giebt das *primäre Nitropropan* in nahezu theoretischer Ausbeute einen *Nitroamylalkohol [Nitro-(3)-pentanol-(2)]*, $CH_3-CH_2-CHNO_2-CHOH-CH_3$, in Form einer farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Flüssigkeit von schwachem Geruch und unangenehm stechendem Geschmack, Dichte 1,075 bei 15,5°, Siedep. 120° unter 37 mm, 130° unter 54 mm Druck. Durch Einwirkung des *Nitropropans* auf *Piperidylmethylalkohol*, $CH_2OH-N=C_5H_{10}$, konnte kein gut charakterisirtes Derivat erhalten werden. Leitet man Chlor in die wässerige Lösung des Kaliumsalzes des Nitropropans, so entsteht unter starker Erwärmung

das *Chlornitropropan*, $CH_3-CH_2-CHClNO_2$, das im gereinigten Zustande eine farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, süfslichem, aber stechendem Geschmack und abscheulichem Nachgeschmack darstellt, Dichte 1,205 bei 15°, Siedep. 141 bis 143° unter 761 mm Druck. Das *Natriumsalz* des Chlornitropropans ist in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich. Mit überschüssigem Methanal liefert das *Chlornitropropan* einen *Chlornitrobutylalkohol [Nitro-(2)-chlor-(2)-butanol-(1)]*, $CH_3-CH_2-CClNO_2-CH_2OH$. Dieser bildet in reinem Zustande eine dicke, nahezu farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von starkem, angenehmem Geruch, brennendem Geschmack und abscheulichem Nachgeschmack, Dichte 1,229 bei 15°, Siedep. 145 bis 150° unter 76 mm Druck. *Se.*

Antoine Shaw. Recherches sur les alcools nitrés. — Sur les dérivés du nitro-isobutane primaire [1]). — Das *primäre Nitroisobutan (Methyl-2-nitro-3-propan)*, $(CH_3)_2CH-CH_2(NO_2)$, wird aus salpetrigsaurem Silber und *Isobutyljodid* in der Kälte (Ausbeute 50 bis 70 Proc.) oder durch fünf- bis sechsstündiges Erwärmen von *Isobutylbromid* mit salpetrigsaurem Silber (Ausbeute 25 bis 30 Proc.) als eine bewegliche, farblose, in Wasser nahezu unlösliche, schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit erhalten, die unter 755 mm Druck bei 138 bis 139° siedet und bei 7,5° das spec. Gew. 0,9870 hat. Als Nebenproduct entsteht wahrscheinlich Isobutylen, $CH_2=C(CH_3)_2$. Leitet man Chlor in die alkalische Lösung des Nitroisobutans, so entsteht das *Chlornitroisobutan (Methyl-2-chlor-3-nitro-3-propan)*, $(CH_3)_2CH-CHCl(NO_2)$, als eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, schwach campherartigem Geruch, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich ist, unter 750 mm Druck bei 151 bis 152° siedet und bei 13° das spec. Gew. 1,1470 hat. Mit 1 Mol. *Methanal (Formaldehyd)* condensirt sich das *Nitroisobutan* in wässeriger Lösung nach Zusatz von etwas Aetzkali unter verhältnifsmäfsig geringer Wärmeentwickelung zu dem *β-Nitroisobutylcarbinol (Methyl-2-nitro-3-butanol-4)*, $CH_2OH-CH(NO_2)-CH(CH_3)_2$, einer hellen, farblosen, glycerinähnlichen Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augenschleimhäute stark angreifen und deren Geschmack beifsend und bitter ist. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Alkalien, sie siedet unter 38 mm Druck bei 138 bis 139° und hat bei 13° das spec. Gew.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 1019—1037. — Die Arbeit wurde auf Veranlassung von L. Henry (vgl. diesen JB., S. 1146) ausgeführt.

1,0966. Versetzt man die Lösung dieses Carbinols in alkoholischer Natronlauge mit Aether, so fällt das *Natriumsalz*, $CH_2OH-CNa(NO_2)-CH(CH_3)_2$, aus, welches sich im Vacuum aus Wasser umkrystallisiren läfst. Die Lösung desselben fällt die meisten Schwermetalle. Mit Phosphortrichlorid giebt das Carbinol Chlornitroisopentan, $(CH_3)_2CH-CH(NO_2)-CH_2Cl$, eine farblose, stechend riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 163 bis 170° unter 758 mm Druck und vom spec. Gew. 1,0416 bei 15°, mit Essigsäureanhydrid *β-Nitroisoamylacetat (Methyl-2-nitro-3-butyläthanoat-4)*, eine gelbliche Flüssigkeit vom Siedep. 159 bis 168° unter 38 mm Druck und vom spec. Gew. 1,0896 bei 13°, endlich mit Salpeterschwefelsäure *Nitroisoamylnitrat (Methyl-2-nitro-3-butylnitrat-4)*, $CH_2(NO_3)-CH(NO_2)-CH(CH_3)_2$, welches leicht brennbar ist und bei 15° das spec. Gew. 1,2373 hat. Durch Condensation des primären Nitroisobutans mit 2 Mol. Methanal oder des Nitroisobutylcarbinols (Nitroisopentanol) mit 1 Mol. Methanal entsteht das tertiäre *Mononitrohexylenglycol*, $(CH_3)_2CH-C(NO_2)(CH_2OH)_2$ [1]), welches in glänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen krystallisirt. — Aus *Nitroisobutan* und *Aethanal (Aethylaldehyd)* in wässeriger Lösung entsteht nach Zusatz von etwas Aetzkali in einer Ausbeute von 70 Proc. *Mononitroisohexanol (Methyl-2-nitro-3-pentanol-4)*, $CH_3-CHOH-CH(NO_2)-CH(CH_3)_2$, als eine helle, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 119 bis 122° unter 38 mm Druck und dem spec. Gew. 1,0533 bei 13°. — Das *Chlornitroisobutan* (siehe oben) condensirt sich mit Methanal leicht zu *Chlornitroisopentanol* oder *β-Chlornitroisobutylcarbinol (Methyl-2-chlor-3-nitro-3-butanol)*, $(CH_3)_2CH-CCl(NO_2)-CH_2OH$, einer farblosen, dicklichen Flüssigkeit vom Siedep. 153° unter 36 mm Druck und dem spec. Gew. 1,2587 bei 13°, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. *Se.*

A. Péré. Biologische Verbrennung des Propylglycols [2]). — Durch Einwirkung des Tyrothrix tenuis auf eine 4- bis 5 proc. Lösung von inactivem *Propylglycol* entsteht ein rechtsdrehender Aldehyd, das *Propylaldol*, aus dem sich bei der Reduction mittelst Natriumamalgam der Hauptsache nach *rechtsdrehendes Propylglycol* erhalten läfst. *Se.*

G. Cesaro. Description du glycol isobutilyque mononitré [3]).

---

[1]) In der Originalabhdl. steht, wohl in Folge eines Druckfehlers, $(CH_2)_2CH-$ statt $(CH_3)_2CH$ [*W. S.*]. — [2]) Ann. Inst. Past. 11, 600. — [3]) Belg. Acad. Bull. 33, 323—333.

— Eine eingehende krystallographische Beschreibung des Mononitroisobutylglycols, nach welcher die Krystalle zur antihemiëdrischen Gruppe des klinorhombischen Systems gehören. Bemerkenswerth ist, dafs ein Krystall, der gegen 140° schmilzt, nach dem Wiederfestwerden bis 57° amorph bleibt, um dann plötzlich in den krystallinischen Zustand überzugehen. Nach wiederholten und etwas variirten Versuchen scheint es, als ob das Glycol nur unterhalb 57° in krystallinischem Zustande bestehen kann. *Ldt.*

Emile Alphonse Ruch in Paris. Verfahren zur Gewinnung des Glycerins [1]). — Die Glycerinlösungen werden, um ihre Färbung zu vermeiden, in Autoclaven bei einer Temperatur, bei der sich die Fettsäuren verflüchtigen, concentrirt. *Se.*

H. Flemming. Ueber Di- und Epichlorhydrin [2]). — Flemming macht auf die hohen lösenden Eigenschaften der genannten Chlorhydrine für Nitrocellulose und Celluloid aufmerksam. Zwar nicht für Sprengstoffverdünnungen, wohl aber als Lacke lassen sich die Lösungen, die in jedem Verhältnifs herzustellen sind, sehr gut verwenden. Diese Verwendung der Chlorhydrine ist zum Patent angemeldet. *Ldt.*

G. Gustavson und O. Popper. Beitrag zur Constitution des Pentaerythrits [3]). — Das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits [4]) liefert beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Kali auf 125° den *Pentaerythrit-Aethyläther*, $C(CH_2OC_2H_5)_4$, ein etwas dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel vom Siedep. 220 bis 225° und dem spec. Gew. 0,9082 bei $\frac{16^0}{4^0}$. Jodwasserstoff spaltet den Aether in Aethyljodid und Pentaerythrit. Durch die Darstellbarkeit dieses Aethers auf dem angegebenen Wege wird die Tollens-Wigand-sche Formel [5]) für den Pentaerythrit bestätigt. *Se.*

H. Kiliani und J. Schäfer. Ueber Quercit [6]). — Zur Constitutionsfrage des Quercits, dem Kannonikow die Formel $CH_2{<}^{CHOH-CHOH}_{CHOH-CHOH}{>}CHOH$ zuertheilt, wurde zuerst die Oxydation mit Permanganat in verdünnter wässeriger Lösung vorgenommen. Die anfangs träge, später heftige Reaction wurde nach Absorption von 4 Mol. Permanganat auf 1 Mol. Quercit unterbrochen. Aus dem Reactionsgemisch konnte neben ketonartigen Substanzen Malonsäure isolirt werden, ein Verlauf, der

---

[1]) Patentbl. 18, 484. — [2]) Chemikerzeit. 21, 97. — [3]) J. pr. Chem. [2] 56, 95. — [4]) JB. f. 1891, S. 1339. — [5]) Daselbst, S. 1341 f. — [6]) Ber. 29, 1762—1763.

die Auffassung von Kannonikow bestätigt. Längeres Einwirken von Brom in wässeriger Lösung führte allerdings nach Entfernen des Broms zu einem öligen Niederschlag mit Phenylhydrazon, aus dem sich schliefslich einige Krystalle gewinnen liefsen, deren Analyse ungefähr auf ein Osazon stimmte; doch konnte das dazu gehörige Doppelketon nicht bestimmt werden. Die Entfernung des Broms geschah durch wiederholtes Eintragen und Schütteln mit Silberoxyd. *Ldt.*

Wein. Branntwein. Bier.

E. List. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Weines, sowie der Nahrungsmittel [1]). — In diesem Jahresberichte werden die neuen Arbeiten besprochen über: Maltonweine, Tresterweine, Zusammensetzung von Trauben der hauptsächlichsten Reben Frankreichs, Rheingauer Moste, Farbstoff der Heidelbeere und Kermesbeere, Verbot der Weinbereitung aus Tamarinden und Verbot des Glycerinzusatzes zum Wein, Muscatweinferment, Schwefelsäuregehalt des Weines, Extractbestimmung, Nachweis der Theerfarbstoffe, Bestimmung des Gerbstoffs und des Glycerins, Anwendung physikalischer Methoden zur Beurtheilung des Weines, Zufuhr von Kohlensäure zum Wein, dann über Honig, Fruchtsäfte, Mehl und Brot, Wasser, Fleisch und Fleischpräparate, Kaffee, Thee, Cacao. *Ld.*

J. A. Muller. Etude comparative de la composition d'un vin rouge jeune et d'un vin tourné provenant des mèmes cépages et d'un mème vignoble Algérien [2]). — Der sauer gewordene Wein enthielt Bacterien und Hefezellen und war mit Kohlensäure gesättigt, der junge, drei Monate alte Wein war klar, enthielt etwas Kohlensäure, war aber nicht damit gesättigt. Die Analyse ergab für 1 Liter:

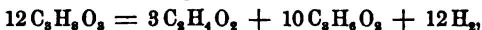
	junger Wein	saurer Wein
Alkohol	112,00 ccm	106,00 ccm
Glycerin	6,82 g	2,57 g
Mannit	0,48	1,00
Reducir. Substanz (Glycose)	1,81	Spuren
Weinstein	3,68	0,00 g
Flüchtige Säuren (als H_2SO_4 berechnet)	0,96	2,12
Trockenrückstand (bei 100°)	23,68	—
" (im Vacuum)	30,00	26,04
Stickstoff	0,33	0,33
Asche	2,89	2,98

[1]) Chemikerzeit. 21, 211—215. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 11, 394—432.

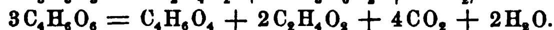
Bei der Untersuchung der in den beiden Weinproben vorhandenen Säuren wurde pro Liter gefunden:

	junger Wein	saurer Wein
Bernsteinsäure	0,715 g	0,157 g
Tartronsäure	—	0,059
Weinsäure	2,812	—
Milchsäure	1,413	4,759
Säure $C_{11}H_{20}O_{13}$	2,244	—
„ $C_{11}H_{20}O_{13}$	0,382	—
„ $C_{11}H_{20}O_{11}$	—	0,269
„ $C_{11}H_{20}O_{6}$	—	0,588
Schwefelsäure	0,585	0,319
Phosphorsäure	0,325	0,284

Während der Krankheit des sauer gewordenen Weines ist das Glycerin und die Weinsäure zersetzt worden; aus dem ersteren ist Essigsäure, Milchsäure und Wasserstoff, aus dem letzteren Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser entstanden nach folgenden Gleichungen:



$$12\,C_3H_8O_3 = 3\,C_2H_4O_2 + 10\,C_3H_6O_3 + 12\,H_2,$$



$$3\,C_4H_6O_6 = C_4H_6O_4 + 2\,C_2H_4O_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Der bei dieser Zersetzung frei gewordene Wasserstoff ist zum Theil zur Reduction der Säuren $C_{11}H_{20}O_{13}$ und zur Reduction des Weinfarbstoffs verwendet wörden. *Ld.*

V. Martinand. Sur l'oxydation et la casse des vins[1]). — Die Oxydation des Weines kann auch ohne lösliche Fermente, aber nur unter besonderen Aciditätsbedingungen, vor sich gehen. Ein Wein, der auf Lackmus sauer, auf Helianthin neutral reagirte, zeigte beim Erwärmen auf 25° rasch alle Reactionen eines alten oder energisch oxydirten Weines; weifse Weine geben einen Niederschlag und verfärben sich, Rothweine verfärben sich auch und bilden ein Sediment; Zusatz eines oxydirenden Fermentes beschleunigt diese Processe. Vor der Oxydation giebt der Wein an Aether eine Substanz ab, welche die Eigenschaften der Gerbsäuren besitzt; nach der Oxydation findet sich diese Gerbsäure nur spurenweise im Wein. Bei den gegen Helianthin neutral reagirenden Weinen wird das Brechen derselben durch diese in Aether lösliche Substanz verursacht. *Ld.*

H. Lagatu. Sur la casse des vins; interpretation nouvelle basée sur le rôle du fer[2]). — Wird guter Wein mit einer geringen Menge eines Ferrisalzes versetzt, so nimmt er das Aussehen von *gebrochenem Weine* an, Zusatz von Ferrosalz bewirkt diese Er-

[1]) Compt. rend. 124, 512—513. — [2]) Daselbst, S. 1461—1462.

scheinung nicht, wenn der Luftzutritt abgehalten wird, bei Luftzutritt dagegen treten Erscheinungen, wie beim *Brechen des Weines*, auf. Zusatz von Ferrosalz und schwefliger Säure zusammen verhindert auch bei längerem Verweilen an der Luft die beschriebene Veränderung. Aus diesem Verhalten wird folgende Erklärung für das Brechen des Weines abgeleitet. Ein zum Brechen geeigneter Wein enthält einen Ueberschuſs von Ferrosalz, welches mit oder ohne Beihülfe eines oxydirenden Fermentes an der Luft in Ferrisalz übergeht; dieses letztere wird durch die Gerbstoffe gefällt. Diese Erklärung spricht nicht gegen den Einfluſs eines oxydirenden Fermentes bei der Oxydation der Eisenverbindung, welcher das Unlöslichwerden der dann entstehenden Ferriverbindungen folgt. Diese Erklärung steht mit verschiedenen Thatsachen in gutem Einklang. *Ld.*

A. Rosenstiehl. De la solubilité de la matière colorante rouge du raisin et de la stérilisation des moûts de fruits [1]). — Die Annahme, daſs der in der Schale der Weinbeere enthaltene Farbstoff erst durch den bei der Gährung entstehenden Alkohol gelöst wird, ist unrichtig; wenn man Weintrauben erwärmt, so geht der Farbstoff bei 45 bis 70° in Lösung; so verhalten sich auch andere Früchte mit gefärbter Schale. Diese Farbstoffe sind leicht veränderlich, sie werden in der Wärme, bei der Berührung mit Metallen und durch die Einwirkung der Luft zersetzt; Abwesenheit der Luft ist daher eine wichtige Bedingung für die Conservirung von Most und Fruchtsäften. Moste können durch wiederholtes Erwärmen auf 45 bis 50° sterilisirt werden, Traubenmost, der mit Kohlensäure gesättigt ist, hält sich, wenn er dreimal auf 50° erwärmt wird, unverändert. *Ld.*

W. Fresenius. Beiträge zur Kenntniſs der Süd- und Süſsweine [2]). — Auf die sehr umfangreiche, reiches, in zahlreichen Tabellen angeordnetes Material enthaltende Mittheilung muſs hier verwiesen werden. *Bl.*

Barth. Die Methoden der Untersuchung von Süſs- und Südweinen [3]). — Der Extractgehalt des Süſsweines wird aus dem specifischen Gewicht des ursprünglichen Weines und dem specifischen Gewicht des alkoholischen Destillates unter Zugrundelegen der Halenke-Möslinger'schen Tabelle für den Trockensubstanzgehalt der Moste berechnet. Bei trockenen Weinen mit weniger als 4 g Gesammtextract in 100 ccm findet die Extractbestimmung

---

[1]) Compt. rend. 124, 566—569. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 102—148. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 282—291.

nach dem für gewöhnliche Weine amtlich vorgeschriebenen directen gewichtsanalytischen Verfahren statt. Die Bestimmung des Gesammtzuckers geschieht für gewöhnlich nach Allihn-Meifsl; sie kann auch nach dem verbesserten gewichtsanalytischen Verfahren von Kjeldahl erfolgen. Bei Weinen mit 4 und mehr als 4 g zuckerfreiem Extract in 100 ccm und bei solchen Weinen, in denen die Lävulose über die Dextrose um 3 und mehr als 3 g in 100 ccm überwiegt, mufs der Gesammtzucker aus der nach Soxhlet-Sachfse erfolgenden mafsanalytischen Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander berechnet werden. In allen anderen Fällen ist das Allihn-Meifsl'sche und das polarimetrische Verfahren unter Benutzung der von Halenke und Möslinger angegebenen Formeln für die Dextrose und Lävulose neben einander anwendbar. Ein für alle Fälle der Süfsweinuntersuchung geeignetes Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung etwa vorhandenen Rohrzuckers ist die Inversion von 75 ccm Wein durch fünf Minuten langes Erhitzen mit 5 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. im Wasserbade auf 65 bis 70° (bei Besprechung dieses Vorschlages in der Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie einigte man sich dahin, dafs als Inversionsverfahren an Stelle des bisherigen Verfahrens 20 Minuten langes Erwärmen auf 70° mit 2 Proc. Oxalsäure angenommen werden soll). Die Phosphorsäurebestimmung in Süfsweinen geschieht nach deren Ausgährung in dem mit Soda und Salpeter gewonnenen Veraschungsrückstande nach dem Molybdänverfahren. Die Glycerinbestimmung hat für die Süfsweinanalyse insofern besonderen Werth, als sie einen Anhalt für ein Urtheil darüber bietet, wie viel von dem vorhandenen Alkohol durch natürliche Mostgährung entstanden ist, und ob demgemäfs gar kein nachweisbarer Weingeistzusatz stattgefunden hat oder ob der Süfswein in Wirklichkeit nur ein durch Weingeist stumm gemachter Most oder ob die Gährung für einen normalen Süfswein allzufrüh durch Weingeistzusatz abgebrochen worden ist. *Hf.*

Eduard László. Ueber Tokayer Weine [1]). — In dem Tokayer Weingebiete, der Hegyalga, werden zwei Sorten Weine producirt. Die eine Sorte, der Szamorodner Wein, wird aus den nicht geschrumpften Trauben gekeltert. Derselbe ist von feurigem Charakter, besitzt das eigentümliche Bouquet der Tokayer Weine und kann noch bei den besten Sorten bis 1 Proc. Zucker ent-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 175—180.

halten. Die zweite Sorte, der Tokayer Ausbruchwein (Aszú), ist der eigentlich bekannte Tokayer. Er wird verfertigt, indem man auf die zertretenen, edelfaulen Trauben den Most der nicht eingeschrumpften Trauben gieſst. Der erste Abzug findet erst nach längerer Zeit, oft erst nach einem Jahre statt. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daſs echte Tokayer Weine sich an der Luft bräunen, welche Eigenschaft den an edelfaulen Hülsen vergohrenen Weinen eigen ist. Verfasser untersuchte bei den Szamorodner Weinen: specifisches Gewicht, Alkohol, Extract, Säure, Glycerin, Phosphorsäure, Asche, glycerinfreies Extract; bei den Ausbruchsweinen: specifisches Gewicht, Alkohol, Säure, Phosphorsäure, Asche, Gesammtextract (indirect und aus der Zuckertabelle), Polarisation in der 100 mm langen Röhre, Zucker (Invertzucker, Dextrose, Lävulose), zuckerfreies Extract. Die Resultate werden in Tabellen mitgetheilt. Bei den Szamorodner Weinen wurde der Extractgehalt durch directe und indirecte Methode bestimmt. Letztere beruht auf folgendem Princip. Taucht man ein Alkoholometer in einen Wein, so zeigt derselbe einen scheinbaren Alkoholgehalt, welcher um so kleiner ist, je mehr Extract im Weine enthalten ist. Die Differenz zwischen scheinbarem und wahrem Extractgehalt wird durch das Extract des Weines verursacht. Hat man nun ermittelt, wie viel Extract einem jeden Grade der Differenz entspricht, so besitzt man schon eine indirecte Extractbestimmungsmethode. Der eine Fehler dieser Methode besteht in der Verschiedenheit der Alkoholgrade. Doch ist diese Verschiedenheit nicht sehr groſs, da das Alkoholometer nur bei 12 bis 13° in Anspruch genommen wird. Der zweite mögliche Fehler ist der, daſs das specifische Gewicht des Extraxtes verschiedener Weine verschieden sein kann, so daſs der Factor nicht gleichmäſsig bei jedem Weine angewendet werden könnte. Trotz dieser Mängel bleibt die Differenz zwischen direct und indirect gefundener Extractmenge nicht zu groſs und räth daher Verfasser, das Extract des Weines erst dann näher zu untersuchen, wenn eine Differenz von mehr als 0,3 Proc. gefunden wird. — Das zuckerfreie Extract der Süſsweine ist stets gröſser als der Extractgehalt der Szamorodner Weine. Szamorodner Weine zeigen neben hohem Alkoholgehalt, 10,2 bis 15,6 Proc., auch ziemlich hohen Extractgehalt, und zwar so, daſs bei den vorzüglichsten Sorten derselbe über 3 Proc. beträgt. Der Glyceringehalt ist hoch und trotzdem ist glycerinfreies Extract in so groſser Menge vorhanden, wie sie nur selten bei Weiſsweinen gefunden wird. Phosphorsäure findet sich in der Regel zu 50 mg in je 100 ccm. Die Analysenresultate

der Ausbruchweine zeigen 13,9 bis 16,4 Volumproc. Alkohol, und zwar so, dafs ein Minimalgehalt von 13 Volumproc. Alkohol wohl verlangt werden kann. Das zuckerfreie Extract der Süfsweine bietet jedenfalls die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Süfsweine. Die Minimalgrenze für zuckerfreies Extract dürfte bei Tokayer Ausbruchsweinen auf 3,30 g festzusetzen sein. *Mt.*

Möslinger. Die Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure[1]). — Die Bestimmung der flüchtigen Säure ist eines der wichtigsten Hülfsmittel, um über den derzeitigen Zustand und über die Haltbarkeit eines Weines Aufschlufs zu erlangen. Zur Sicherung übereinstimmender Ergebnisse ist bei der vorschriftsmäfsigen Destillation der flüchtigen Säure die lichte Weite der Einströmungsspitze für den Wasserdampf auf 1 mm zu bemessen. Ferner sind die Flammen derart zu reguliren, dafs die erforderlichen 200 ccm Destillat in etwa 50 Minuten erhalten werden, mit einem Spielraum von etwa 5 Minuten. Die Wahrnehmbarkeit des Stichgeschmackes in einem Wein hängt aufser vom Gehalt an flüchtiger Säure u. A. auch ganz wesentlich von seinem Gehalt an Mineralstoffen ab. Bei gleichem Gehalt an flüchtiger Säure schmeckt der aschenreichere Wein weniger leicht stichig als der aschenärmere. Die Wahrnehmbarkeit des Stichgeschmackes wird ferner um so mehr herabgedrückt, je höher die Alkalinität der Asche ist und je mehr diese Alkalinität die Acidität des im Weine vorhandenen Weinsteins übertrifft. Es soll deshalb bei der Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure von einer Aeufserung über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Essigstiches seitens des Chemikers Abstand genommen werden. Als Normen für die Beurtheilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtiger Säure werden vorgeschlagen: Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weifsweine hinsichtlich der flüchtigen Säure als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0,09, deutsche Rothweine, wenn sie nicht mehr als 0,12 g flüchtige Säure in 100 ccm aufweisen. Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weifsweine gelten, welche zwar über 0,09, aber nicht über 0,12, deutsche Rothweine, welche zwar über 0,12, aber nicht über 0,16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten. Deutsche Weifsweine, die über 0,12, und deutsche Rothweine, die über 0,16 g flüchtige Säure in 100 g enthalten, stellen keine normale Handelswaare vor, sind

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 329—341.

gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergiebt. Ein Weifswein oder Rothwein ist dann als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalt von über 0,12 bezw. 0,16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist. Bei deutschen Edelweinen und Weinen, welche länger als zehn Jahre im Fafs gelagert haben, hat die Beurtheilung nach dem Gehalt an flüchtiger Säure unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen. *Hf.*

B. Haas. Die Untersuchung des Weines [1]). [Beschlüsse der ersten Versammlung der Vertreter österreichischer Versuchsstationen.] — Zur richtigen Beurtheilung eines Weines ist oft eine sehr eingehende Untersuchung nothwendig, für deren Gang sehr viele Vorschriften zu beachten sind. Nach den Vorschlägen des Verfassers werden Beschlüsse gefafst über die Probeentnahme, die Kostprobe (Zustand, Farbe, Geruch, Geschmack), die Beobachtung von Krankheiten oder von Fehlern des Weines, die Vorbereitung des Weines zur chemischen Untersuchung und die vorzunehmenden Bestimmungen und Prüfungen. Um ein Gutachten über die Echtheit oder Verfälschung eines Weines abzugeben, ist es in der Regel nothwendig, die Dichte, Alkoholgehalt, Extract, freie Säure, Weinstein, freie Weinsäure, Polarisation, Glycerin, Asche, Schwefelsäure (über oder unter 2 g Kaliumsulfat im Liter), freie schweflige Säure, und in Süfsweinen aufserdem die Phorphorsäure zu bestimmen; ferner die Prüfung auf Salpetersäure, Salicylsäure und in Rothweinen auf fremde Farbstoffe. In Medicinalweinen ist der Gehalt an Schwefelsäure, Phosphorsäure, freier und aldehydschwefliger Säure stets genau zu ermitteln. In nicht süfsen Weinen ist die Phosphorsäurebestimmung nur zur Ergänzung der übrigen Resultate nothwendig. Nach Stoklasa ist Phosphorsäure im Wein nicht als freie Phosphorsäure, sondern als *Phosphorfleischsäure* enthalten, was durch die Carniferrinreaction leicht nachgewiesen werden kann. Somit scheint die Möglichkeit gegeben, zugesetzte Phosphorsäure von der natürlichen des Weines zu unterscheiden. *Mt.*

B. Haas. Ein weiterer Beitrag zur Weinanalyse [2]). — Verfasser berichtet über einen Fall, in dem die Analyse eines Weines Spuren von Zucker und + 0,2 Drehung nach Wild ergab. Nach

---

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 11, 122—124. — [2]) Daselbst, S. 249—250.

der deutschen sowohl, als auch nach der österreichischen Vorschrift müfste daher ein Vorhandensein unvergährbarer Bestandtheile des Stärkezuckers als ausgeschlossen betrachtet werden. Die Behandlung mit Kaliumacetat und Alkohol, die Verfasser vornahm, weil ihm der Aschegehalt im Vergleich zu dem hohen Extractgehalt auffallend gering erschien, ergab eine Drehung von $+1,6^{0}$ nach Wild, und es war daher der Beweis erbracht, dafs der betreffende Wein mit Zuhülfenahme von Stärkezucker erzeugt wurde. Dieser Fall beweist klar, dafs die einschlägigen Vorschriften nur bezwecken eine Directive zu geben, und dafs man sich nicht in allen Fällen an eine bestimmte Schablone halten kann. *Mt.*

Giuseppe Teyxeira. Fluorverbindungen im Wein[1]). — Die zum Conserviren des Weines angewandten Fluoride sind nicht blofs in Folge ihrer eigenen Giftigkeit, sondern auch wegen der in den Handelsfluoriden enthaltenen Beimengungen von Blei, Arsenik und Schwefelsäure zu verwerfen. Als unschädliches Conservirungsmittel empfiehlt Verfasser eine Lösung von Schwefligsäureanhydrid in reinem Alkohol. Zum Nachweis von Fluoriden erwähnt Verfasser die sehr empfindlichen Proben von Nivière und Hubert (Pharm. Centr.-H. 36, 554), sowie von Hefelmann und Mann (Pharm. Centr.-H. 36, 249). Zur quantitativen Bestimmung der Fluoride führt Verfasser als beste Methode ein dem Carnot'schen Verfahren ähnliches an und bedient sich eines von dem Verfasser modificirten Wrampelmeyer'schen Apparates. Ein Gemenge von Fluorid und Silicat wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und das entwickelte Fluorsilicium in einer Fluorkaliumlösung aufgefangen, wobei sich Fluorsiliciumkalium bildet. Aus dem Verlust, den gewogene Glasplättchen beim Einwirkenlassen der unter der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Abdampfrückstände gebildeten Fluorwasserstoffsäure erleiden, läfst sich annähernd der Fluorgehalt ebenfalls berechnen. 0,8 bis 0,9 mg Verlust entsprechen ca. 1 mg Fluor. *Tr.*

R. Kayser. Ueber den Gehalt der Weine an schwefliger Säure[2]). — Untersuchungen von Pfälzer Weifsweinen über den Gehalt an freier schwefliger Säure, an aldehydschwefliger Säure und Gesammt-SO_2 ergaben in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Ripper, dafs schweflige Säure frei in flaschenreifen Weinen meistens vollkommen fehlt, im Uebrigen der Gehalt daran

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 5—6. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 513—514; Chem. Centr. 68, II, 1121.

stets minimal ist. Es erscheint daher nicht als berechtigt, aus der etwa gefundenen Gesammt-SO_2 irgend welche Schlüsse in Bezug auf die physiologische Wirkung zu thun, wenn diesen Schlüssen die Wirkung der freien SO_2 zu Grunde gelegt wird. *Mr.*

T. Leone. Nachweis der Salpetersäure in den Weinen zur Ermittelung des Wasserzusatzes [1]). — Reine Weine enthalten keine Spur Salpetersäure, mit gewöhnlichem Wasser verfälschte immer, so dafs mit dem Nachweis derselben die Verdünnung erwiesen ist. Zu dem Zweck wird der entgeistete Wein mit Zinkfeilstaub destillirt und im Destillate (in einer halben Stunde werden 10 ccm abdestillirt) mittelst Sulfanilsäure und Naphtylaminchlorhydrat auf salpetrige Säure geprüft. *Bl.*

Wilhelm Thörner und R. Uster. Einfache Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wein, insbesondere Süfswein [2]). — Da an Stelle der zeitraubenden Methode, die nach Bestimmung des Bundesrathes die allein anzuwendende ist, auch eine Veraschung des Weines mit Soda und salpetersaurem Ammon, sowie die Methode von Glaser und Mühle nicht zweckmäfsig erschien, haben Verfasser eine Methode angewendet, die gute Resultate lieferte: 25 ccm Süfswein bezw. 50 bis 100 ccm der gewöhnlichen Weine, nach deren Eindampfen auf 25 ccm, werden mit 10 ccm Salpetersäure (1,35) in einem bedeckten Becherglase einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit unter lebhafter Gasentwickelung eine hellgelbe Farbe annimmt (20 bis 30 Minuten). Alsdann setzt man so lange Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, dann 25 ccm Ammoncitratlösung und schliefslich unter Umrühren 15 bis 20 ccm Magnesiamixtur. Tokayerwein enthält die Phosphorsäure nur als Orthophosphorsäure. Nach dieser Methode fanden Verfasser immer einige Tausendstel Procent weniger als bei den Veraschungsmethoden. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. *Tr.*

Guilio Morpurgo. Zur Alkoholbestimmung im Wein [3]). — Verfasser macht auf die Differenzen bei Bestimmung des Alkoholgehaltes mittelst Malligaud-Ebullioskopen unter einander, sowie gegen die Resultate durch Ermittelung der Dichte aufmerksam, auch stimmen die Tabellen von Haas, Mendelejew, Windisch und Hehner nicht ganz genau. Ein Wein, mit zwei genau gearbeiteten Malligaudapparaten geprüft, gab 13,1° und etwas unter

---

[1]) Selmi 6, 140; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 75. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 55—58; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 825—826. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. 11, 154—155.

13°, mittelst der vorgeschriebenen Aräometer und mittelst Pyknometer 12,78 bis 13,05°. *Bl.*

Norman Leonard und Harry M. Smith. Ueber die indirecte (Tabarie'sche) Methode der Bestimmung des Alkohols[1]). — Das Wesen der Methode ist, dafs die Dichte der Probe O, durch die Dichte der nach dem Verdampfen des Alkohols aufgefüllten Flüssigkeit R dividirt, gleich der Dichte D der extractfreien wässerig-alkoholischen Flüssigkeit ist: $D = \frac{O}{R}$. Blunt modificirte dieses Verfahren, nach ihm ist $D = O - R + 1$. Verfasser versuchten an wässerig-alkoholischen Zuckerlösungen die Genauigkeit dieser Formeln und fanden, dafs bei geringem Zuckergehalt (bis 10 Proc.) die nach der Divisionsformel gefundenen, dagegen bei höherem Zuckergehalt (25 Proc.) die nach der Subtractionsformel erhaltenen Zahlen besser stimmten. Die letzteren werden aber bei steigendem Alkoholgehalt immer mehr zu klein. Einfache Beziehungen finden Verfasser nicht und erachten die von H. D. Richmond gegebene theoretische Begründung der Subtractionsformel für ungenau. *Bl.*

Cotte. Bestimmung des Alkohols[2]). — Das Verfahren von Nicloux ist auch in der von Bordas und Raczkowski[3]) angegebenen Modification ungenau. Richtige Resultate liefert das Reischauer'sche Verfahren in einer vom Verfasser vereinfachten Ausführungsform. Sehr wesentlich ist, dafs das Gemisch von Alkohol mit der Chromsäuremischung im verkorkten Gefäfs eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wird, bevor der Ueberschufs der Chromsäure durch allmählich zugesetztes Ferroammonsulfat zurücktitrirt wird. Der Endpunkt wird durch die Tüpfelprobe unter Anwendung von Ferrocyankalium festgestellt. *Bl.*

M. Nicloux und L. Baudner. Ueber die Destillation sehr verdünnter Mischungen von Alkohol und Wasser; Anwendung auf die Bestimmung alkoholischer Lösungen, die nur $^1/_{3000}$ bis $^1/_{10000}$ enthalten[4]). — Um zu ermitteln, ob äufserst verdünnte Lösungen von Alkohol durch Destillation so weit angereichert werden können, dafs im Destillat die quantitative Bestimmung durchführbar ist, wurden Versuche unternommen, deren Resultat in Tabellen und in Curven dargestellt wird. Je verdünnter ein Alkohol ist, um so rascher geht derselbe über. Bei Lösungen von 1 : 3000 an wird

---

[1]) Analyst 22, 225—227. — [2]) Rép. Pharm. [3] 9, 438; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 254. — [3]) Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 313. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 424—427.

kein wesentlicher Fehler begangen, wenn man annimmt, dafs sich aller Alkohol im ersten Viertel des Destillates befindet. Der Gehalt des Destillates kann dann durch das Dichromatverfahren festgestellt werden. *Bl.*

Denigès. Nachweis des Glycerins[1]. — Einige Tropfen des Syrups, der nach dem üblichen Verfahren durch Extraction mit Alkohol und Aether erhalten wird, werden mit Kaliumdisulfat erhitzt und die weifsen Dämpfe durch Einführen eines mit Nefsler'schem Reagens befeuchteten Glasstabes, der sich bei Acroleïnbildung braun färbt, geprüft. Auch ammoniakalische Silberlösung ist verwendbar. *Bl.*

R. Kayser. Ueber das analytische Weinglycerin[2]. — Verfasser hat die vom Bundesrath unter dem 25. Juni 1896 veröffentlichte Methode einer ausführlichen Prüfung unterzogen. Zur Verwendung kam je 1 Liter Gimmeldinger Weifswein, der pro 100 ccm weniger als 0,1 g Zucker und 0,580 g Glycerin enthielt. Das abgeschiedene Weinglycerin ist blafs honiggelb, geht mit Wasser trübe in Lösung und behält auch nach dem Filtriren nach Zusatz von Bleiessig Opalescenz bei und reducirt die Fehling-sche Lösung nicht. Während das Glycerin selbst nicht alkalisch reagirt, werden beim Erhitzen von Weinglycerin mit Natronlauge alkalische Dämpfe ausgetrieben. Die Asche betrug 5,08 Proc. und bestand aus 1,3 Proc. $CaCO_3$ und 3,7 Proc. K_2CO_3. Beim Erhitzen über den Siedepunkt des Glycerins (293 bis 295°) verblieben 18 Proc. eines zähen Rückstandes, der urinartig roch und mit neutraler Reaction in Wasser sich löste. Mit Millon's Reagens wurde starke Reaction beobachtet, beim Erhitzen mit Natronkalk wurde viel Ammoniak frei. Kocht man den mit $Ca(OH)_2$ versetzten alkoholischen Auszug nach dem Filtriren am Rückflufskühler eine Viertelstunde lang und läfst dann 12 Stunden stehen, so bleibt ein fast ganz aus anorganischen Salzen bestehender Niederschlag zurück und das Filtrat ist klar in Wasser löslich. Die Asche ist fast reines K_2CO_3 und beträgt 3,1 Proc., das feste Nichtglycerin 15,3 Proc. Da die Menge des Nichtglycerins im Weinglycerin nach dieser Methode etwa ein Fünftel desselben ausmacht, wird die Glycerinbestimmung wenig zur Charakterisirung der untersuchten Probe beitragen. *Mr.*

Friedr. Bullnheimer. Das Verhalten des Glycerins gegen

---

[1] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **36**, 356; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1002—1003. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 190—193; Chem. Centr. **68**, **II**, 229—230.

Metalloxyde, ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Glycerins [1]). — Verfasser studirt die Bedingungen, unter denen die üblichen Methoden der Glycerinbestimmung, die auf Oxydation, Esterbildung und Metallglyceratbildung beruhen, brauchbare Resultate geben können; zunächst das Lösungsvermögen von Glycerin für Metalloxyde. Wegen der Unbeständigkeit der Glycerinlösungen derselben kommen Blei-, Eisen- und Uranoxyd nicht in Betracht. Bei Versuchen mit alkalischen Kupferlösungen fand Verfasser ein krystallinisches Kupfer-Kaliumglycerat. Wismuth- und Antimonsalze zeigen ungefähr das gleiche Verhalten; ihre Löslichkeit in alkalischer Glycerinlösung ist von der Concentration abhängig und analytisch nicht verwendbar. Reduction von Kupferoxyd bei 150° im Einschlufsrohr gab unbrauchbare Resultate, desgleichen Reduction von ammoniakalischem Silberoxyd. Hingegen gab Silberoxyd ohne Lösungsmittel brauchbare Resultate. Goldoxyd wird reducirt, Quecksilberoxyd für sich nicht, bei Anwesenheit von Alkali jedoch bis zu Metall. Thalliumoxyd und -chlorid werden reducirt, Oxydul bleibt unverändert. Bleioxyd ist als unbrauchbar bekannt. Bi_2O_5 wird in Gegenwart von Alkali zu $HBiO_2$. Braunstein und Eisenoxyd bleiben unverändert. Ferricyankalium wird langsam reducirt, Kobaltoxyd und Kobaltcyankalium nicht. Palladium-, Platin- und Rhodiumsalze werden in alkalischer Lösung zu Metall reducirt, Ruthenium- und Iridiumsalze nicht verändert. Perosmiumsaures Kali wird angegriffen, aber nicht zu Metall reducirt. Für die Praxis ergiebt sich aus Verfassers Versuchen: Die Reduction von Palladiumoxydul wäre analytisch verwerthbar, doch verhalten sich viele bei dergleichen Untersuchungen in Betracht kommende Substanzen ebenso wie Glycerin. Die Reduction von Quecksilberjodid giebt stark schwankende Werthe. Das Verfahren mit Silberoxyd giebt brauchbare Zahlen, obgleich der Vorgang nicht durch eine einfache Formel ausdrückbar ist. Es entstehen Oxalsäure und Ameisensäure als Hauptproducte, daneben Kohlensäure. Zur Ausführung werden 20 ccm Glycerinlösung mit höchstens 0,15 g Glycerin im Erlenmeyerkolben mit 4 g Silbernitrat versetzt und nach Zusatz von 5 ccm 50 proc. Natrolauge $3^1/_2$ Stunden ins kochende Wasserbad getaucht. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser und Erkalten wird die Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Natriumbisulfatlösung gewaschen, bis er hellgrau erscheint.

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 12—21, 31—45; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 522—533, 773—774.

Der aus Silber bestehende Rückstand wird noch mit 25 ccm Ammoniaklösung gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen: 1 Thl. Glycerin = 11 Thle. Silber. Verfasser prüft das nach der Methode der 1884er Reichscommission aus gegohrenen Getränken abgeschiedene Glycerin und findet, dafs dasselbe thatsächlich bei Weifswein 80,7 bis 97,5 Proc., bei Rothwein 86,9 bis 100 Proc., hingegen bei Süfsweinen nur 66,8 bis 75,4 Proc. Glycerin enthält, wodurch die längst bekannte Unvollkommenheit dieser Methode neuerdings erwiesen wird. *Bl.*

F. Bordas und S. de Raczkowski. Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Glycerin [1]). — Dem Verfahren liegt die Nicloux'sche Alkoholbestimmungsmethode zu Grunde. 5 ccm der Lösung werden mit 2 ccm Schwefelsäure versetzt und mit der Kaliumbichromatlösung (48 g im Liter; 1 ccm entspricht 1 mg Glycerin) bis zur Grünfärbung titrirt. Die Proben dürfen nicht mehr als 2 g Glycerin im Liter enthalten. *Bl.*

Nicloux. Ueber die Bestimmung kleiner Glycerinmengen [2]). — Verfassers Verfahren zur Bestimmung kleiner Alkoholquantitäten ist von Bordas und de Raczkowski zur Glycerinbestimmung angewandt worden. Doch ist die von diesen Autoren angegebene Gleichung unrichtig und es sind statt je 48 g Kaliumbichromat richtig 37,28 g anzuwenden bezw. 38 g, um die Erscheinung der Endreaction deutlich hervorzurufen. Die Genauigkeit der Methode geht bis auf 0,01 Proc., bei Benutzung von verdünnterem Chromat als Oxydationsmittel (19 g im Liter), welches für Lösungen, die weniger als 1 g Glycerin im Liter enthalten, empfohlen wird, sogar auf 0,005 Proc. *Bl.*

F. Filsinger. Die Bestimmung des Glycerins in Rohglycerinen und Unterlaugen [3]). — Bei Unterlaugen wird die Permanganatmethode in folgender Ausführung empfohlen. 5 bis 20 g Laugen, je nach Glyceringehalt, werden mit Wasser und Salzsäure versetzt, aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und auf 250 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Theil (0,2 bis 0,4 g Glycerin enthaltend) wird mit 200 ccm Wasser und 10 bis 12 g Aetzkali auf dem Wasserbade mit Permanganat, das in kleinen Mengen eingetragen wird, so lange erhitzt, bis die grüne Lösung bläulich wird. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit Natriumsulfit entfärbt, vom Braunstein filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und die entstandene Oxalsäure nach Einengen auf 100 ccm mit Calcium-

---

[1]) Compt. rend. 123, 1071—1072. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 455—458. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 97—101; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 888.

acetat gefällt. Das ausgewaschene Calciumoxalat wird mittelst Permanganat titrirt. Das Acetinverfahren von Benedict und Cantor ist für Rohglycerine unbrauchbar und gab auch bei Seifenglycerinen grofse Differenzen. Das Verfahren der Hamburger Dynamit-Actiengesellschaft giebt im Allgemeinen übereinstimmende Zahlen und giebt ein vollständiges Bild von der Zusammensetzung der Rohglycerine. Die Methoden von Planchon und von O. Hehner sind nur für Reinglycerine brauchbar. *Bl.*

F. Bordas und S. de Raczkowski. Abtrennung des Glycerins aus Wein durch Uebertreiben mit Wasserdampf [1]). — Der neutralisirte Wein wird in einem Kolben auf 110° erhitzt und Luft durchgesaugt; der Rückstand wird bei derselben Temperatur einem Dampfstrom ausgesetzt, während gleichzeitig Luft durchstreicht. Das Destillat wird nicht gekühlt, so dafs sich der Alkohol verflüchtigt und sich nur ein Theil des Wassers und das Glycerin ansammelt. Das so isolirte Glycerin kann nach der oben angegebenen Methode mittelst Kaliumbichromat titrirt werden. *Bl.*

Paolo A. Lamanna. Ueber die Bestimmung des Glycerins im Wein [2]). — Die Methode von Raynaud zur Bestimmung von Glycerin im gegypsten Wein wird modificirt, indem statt Kieselfluorwasserstoffsäure Strontiumtartrat zur Fällung des Kaliums benutzt wird; die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie nach Raynaud. *Bl.*

Carl Boettinger. Zur Glycerinbestimmung im Wein [3]). — Verfasser versucht aus dem bei der Analyse des Weines abgeschiedenen „sog. Glycerin“, welches notorisch unrein ist, das Glycerin in wägbarer Form zu isoliren und benutzt dazu die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Kaliumbisulfat, worauf mittelst Aether gelöst, der Aetherextract verdampft, bei 105° getrocknet (Verluste sind hierbei nicht zu vermeiden) und gewogen wird. Durch Vergleich der aus reinem Glycerin, aus „Weinglycerin“ und aus dem zur Gewinnung des letzteren dienenden Extract erhaltbaren Acetinmengen kommt Verfasser zu den Schlüssen, dafs in dem Weinextract mehr Glycerin enthalten ist, als in der Form von „sogenanntem“ Glycerin gewonnen wird, dafs aber auch dieses nicht reines Glycerin ist, da 100 Thle. desselben durchschnittlich 134,4 Thle. Acetin liefern, während 100 Thle.

---

[1]) Compt. rend. 124, 240—242. — [2]) Boll. chim. farm. 36, 132—133; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 622—623. — [3]) Chemikerzeit. 21, 658—659.

reines Glycerin (ca.) 151,4 Thle. Acetin bilden. (Die Theorie verlangt übrigens 237 Thle.) *Bl.*

G. Fabris. Ueber die Bestimmung des Glycerins in süfsen Weinen [1]). — Die officielle deutsche Methode, die Methode von Lecco, sowie die dem letzteren Verfahren ähnliche eigene Methode geben annähernd übereinstimmende Resultate, wenn darauf geachtet wird, dafs kein Glycerin entweicht. Der Wein darf nicht zu weit mit Kalk eingedampft werden; der in Alkohol unlösliche Rückstand mufs mit Alkohol gut, aber nicht zu lange ausgewaschen werden; die alkoholische Lösung soll 200 ccm betragen. Bei mehr als 0,5 Proc. Glycerin mufs die Bestimmung mit einer geringeren Menge Wein wiederholt werden. *Hf.*

K. Farnsteiner. Ueber das muthmafsliche Vorkommen von Formaldehyd in Bier, Wein und Spirituosen [2]). — Zur Prüfung, ob Formaldehyd in geistigen Getränken vorkomme, benutzte Verfasser die Reactionen, die derselbe zum Nachweis in Milch angegeben hatte. Das Destillat aller geprüften Weinsorten lieferte die Reactionen mit Pepton oder Milch, auch die Reactionen mit allgemeinen Aldehydreagentien. Es wird gezeigt, dafs der die Reactionen liefernde Körper schon vor der Destillation vorgebildet ist. Versuche, durch Ueberführung in Hexamethylentetramin und Fällung mit Phosphormolybdänsäure etc. den speciellen Nachweis des Formaldehyds zu liefern, gaben unsichere Resultate. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Bier. Wenngleich der sichere Nachweis des Formaldehyds fehlt, mufs doch berücksichtigt werden, dafs die Destillate die zur Zeit für Formaldehyd charakteristischen Reactionen liefern, so dafs es erforderlich ist, ein Mafs für die in normalen Weinen auftretenden Stärken der Reactionen zu gewinnen; hierfür eignet sich die Peptonreaction, die zu colorimetrischem Vergleich in folgender Weise ausgeführt wird: 5 ccm Lösung werden mit 0,1 ccm klarer, 1 proc. Peptonlösung und 2 ccm concentrirter, in 100 ccm fünf Tropfen 1 proc. Eisenchloridlösung enthaltender Schwefelsäure versetzt und zehn Secunden gekocht; die Färbungen werden nach einer Stunde mit Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt verglichen. Alkohol vermindert die Intensität der Färbung, doch kann der Vergleichsflüssigkeit das entsprechende Quantum Alkohol zugesetzt werden. Die von Lebbin [3]) angegebene Reaction auf Formaldehyd mittelst Resorcinnatron

[1]) Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 225—229; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 917. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 8—12; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 570—571. — [3]) Pharm. Zeitg. 42, 18—19; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 270.

tritt bis 1 mg bei 100 ccm sicher ein, bei 0,1 bis 1,0 mg verschwindet die rothe Färbung und wird grünlich (Oxydation). Viele Wein- und Bierdestillate geben die Lebbin'sche Reaction nicht, was aber nicht gegen die Annahme der Gegenwart von Formaldehyd sprechen soll. *Bl.*

H. Jay. Ueber die Bestimmung des Weinsteins in den Weinen[1]). — Verfasser stellt Versuche zur Weinsteinbestimmung nach den verschiedenen hierzu empfohlenen Methoden an und kommt zu dem Schlufs, dafs die an und für sich ungenauen Methoden von Berthelot und Fleurieu in Folge der anzubringenden Correcturen genauere Resultate geben, als die auf Krystallisation beruhenden Verfahren. *Bl.*

Henry Gautier. Weinsteinbestimmung in den Weinen[2]). — 100 ccm Wein werden, auf 15 ccm concentrirt, längere Zeit an einem kühlen Orte neben einer gesättigten Weinsteinlösung aufbewahrt. Dann wird der umkrystallisirte Weinstein filtrirt (die abfliefsende Mutterlauge genau gemessen) und mit der Weinsteinlösung ausgewaschen. Der Filterinhalt und ein dem Volum der Mutterlauge gleiches Volum der Weinsteinlösung werden zusammen in einen 100 ccm-Kolben gebracht, worauf ein aliquoter Theil nach dem Verfahren von Berthelot und Fleurieu titrirt wird. In Folge der Ungleichheit der Löslichkeit des Weinsteins in der Weinmutterlauge und in reinem Wasser ist eine Correctur anzubringen. *Bl.*

K. Magnier de la Source. Sur le dosage du bitartrate de potasse dans les vins[3]). — 100 ccm Wein werden in einer Schale über Schwefelsäure getrocknet. Zu dem Rückstande setzt man 100 ccm einer Flüssigkeit, die durch Lösen von 1 g Weinstein in 1 Liter alkoholischer Flüssigkeit, Zusatz eines Ueberschusses von Kaliumsulfat zu derselben und Filtriren erhalten wird; hierdurch werden alle Bestandtheile, ausgenommen Weinstein und Kaliumsulfat, welche der Wein enthalten kann, gelöst. Darauf wird filtrirt und der Rückstand mit obiger Lösung ausgewaschen. Die zurückbleibenden Krystalle werden in Wasser gelöst und in dieser Lösung nach der Filtration der Säuregehalt durch Titration mit Kalk- oder Barytlösung, von welcher 1 ccm nicht mehr als 0,005 g Weinstein entsprechen soll, und Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade unter Zusatz von 1,5 g Kaliumsulfat bis auf 15 ccm concentrirt und darauf

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 626—629. — [2]) Compt. rend. 124, 298—300. — [3]) Rev. intern. falsific. 10, 195—196.

24 Stunden an einem kühlen Orte zum Auskrystallisiren aufgestellt. Dann wird filtrirt, die ausgeschiedenen Krystalle werden in obiger Weise behandelt und wird in der wässerigen Lösung derselben die Säuremenge zweckmäſsig durch Titration mit Barytlösung, von der 1 ccm = 0,025 g Weinstein ist, bestimmt. *Hf.*

O. Leixl und A. Hilger. Beiträge zur Zuckerbestimmung in Süſsweinen [1]). — Das Verfahren, welches gewöhnlich zur Bestimmung des Dextrose- und Lävulosegehaltes in Süſsweinen dient, beruht darin, daſs man bei gleichzeitiger Bestimmung des Gesammtzuckers auf chemischem Wege das optische Drehungsvermögen als Kriterium verwendet. Verfasser haben die zu diesem Verfahren von verschiedenen Seiten gemachten Vorschläge geprüft und kommen auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen zu dem Schluſs, daſs ein absolut genaues Ergebniſs nicht möglich ist wegen der groſsen Empfindlichkeit der Lävulose gegen erhöhte Temperatur. Ferner haben Verfasser die Vorschläge von Barth und von Kjeldahl näher geprüft. Barth schlägt zur Bestimmung des Dextrose-Lävulosewerthes die Combination der Methoden von Soxhlet-Sachſse und Allihn vor, während Kjeldahl das Fehling-Trommer'sche Verfahren entsprechend modificirt hat. An Malagaweinen ausgeführte Untersuchungen lieſsen die letztere Methode als zweckmäſsig erscheinen. *Tr.*

Arthur Bornträger. Beiträge und Bemerkungen zur gerichtlich-chemischen Weinanalyse. III. Zur Bestimmung des reducirenden Zuckers in Mosten, süſsen und gewöhnlichen Weinen durch Titrirung mit Fehling'scher Flüssigkeit [2]). *Bl.*

L. Grünhut. Die Prüfung des Weines auf unreinen Stärkezucker [3]). — Verfasser zeigt, daſs die vom Bundesrath erlassene Anweisung zur Untersuchung des Weines unter Ziffer 12 d unnöthig strenge Anforderung stellt, die die Prüfung auſserordentlich verzögern, da man nach dem Wortlaut: „Hat man bei der Zuckerbestimmung mehr als 0,1 g Gesammtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach etc.“ den Analytiker zwingt, jeden Wein, der mehr als 0,1 g Gesammtzucker enthält, also jeden Jungwein, dieser Probe zu unterwerfen. Nach vorhergehender ausführlicher Begründung schlägt Verfasser für den citirten Paragraph folgende Fassung vor: „Hat man bei der Zuckerbestimmung nach II. Nr. 10 mehr

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 135—139; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1187. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 155—158. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 168—176.

als 0,1 g reducirenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, so berechnet man nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{2\,(c - 0{,}1)}$$

das scheinbare specifische Drehungsvermögen des Zuckercomplexes. Liegt der Werth für $[\alpha]_D$ [in der Formel bedeutet α den Drehungswinkel einer 200 mm langen Schicht des ursprünglichen Weines (bei Natriumlicht) und c die Gramme reducirenden Zuckers in 100 ccm] zwischen — 45 und 0, oder ist er positiv, so kann der Wein Rohrzucker oder unreinen Stärkezucker oder beides enthalten. Einen Zusatz unreinen Stärkezuckers weist man in diesem Falle auf folgende Weise nach etc.“ Weiter empfiehlt Verfasser die Vergährung des Zuckers bei der Untersuchung mit rein gezüchteten Weinhefen vorzunehmen und weniger Hefe anzuwenden als vorgeschrieben, um nicht unnöthig färbende Verunreinigungen in die Flüssigkeit zu bringen, die dann durch viel Thierkohle entfernt werden müssen. Auf die weiteren, durchaus sachlichen Bemerkungen zu der amtlichen Vorschrift, die sich auf die Prüfung auf Rohrzucker, auf die Bleiessigklärung, auf die hierbei vorgeschriebenen Volumina beziehen, kann hier nicht in Kürze eingegangen werden. *Bl.*

J. Pinette. Zur Bestimmung des Zuckers in Süfsweinen[1]). — Verfasser löst das reducirte Kupferoxydul in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak und titrirt mit Cyankaliumlösung. *Bl.*

Paul Kulisch. Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein[2]). — Die ausführlichen Untersuchungen des Verfassers erweisen, dafs die Invertirung des Rohrzuckers im Wein durch 5 ccm 1 proc. Salzsäure, wie es die amtliche Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines vorschreibt, unvollständig ist, dafs sogar der qualitative Nachweis von Rohrzucker unter diesen Bedingungen unsicher ist. Der Grund der relativen Unwirksamkeit dieser für reine Rohrzuckerlösungen ausreichenden Salzsäurequantitäten liegt in dem Gehalt der Weine an Salzen organischer Säuren. Weine, die vor der Inversion nicht verdünnt wurden, erfordern unter Umständen das fünffache Quantum Salzsäure gegenüber der Vorschrift, doch wird unter diesen Umständen leicht etwas zu viel Zucker gefunden. Um von der Reichsvorschrift nicht allzu oft abweichen zu müssen, empfiehlt Verfasser für Weine, die auf weniger als das Fünffache, aber

[1]) Chemikerzeit. 21, 395. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 45—47, 205—210.

mindestens aufs Doppelte verdünnt wurden, Zusatz von 0,5 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gew. Noch zweckmäfsiger ist die Inversion mittelst Oxalsäure, von der 2 g für alle Fälle und 1 g für alle auf mehr als das Doppelte verdünnte Weine ausreichen. *Bl.*

Arthur Bornträger. Zum Nachweise und zur Bestimmung der Saccharose im Wein [1]). — Verfasser bespricht die officiellen Methoden zur Saccharosebestimmung und schliefst die Mittheilung seiner eigenen Versuche: I. über die Inversion von Saccharoselösungen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,1; II. über die Beeinflussung des Drehungsvermögens und des Reductionsvermögens des natürlichen Weinzuckers durch die vom Verfasser schliefslich adoptirte Inversionsvorschrift und 20 Minuten währendes Erhitzen, hier an. *Bl.*

Giuseppe Gelm. Ueber einige Ursachen zu Irrthümern bei der Bestimmung des trockenen Extractes der Weine nach der officiellen italienischen Methode [2]). — Verfasser hat den Einflufs verschiedener Umstände auf die Werthe, die man bei der Bestimmung des Extractgehaltes der Weine erhält, untersucht, z. B. den Einflufs der Extractmenge selbst, den Einflufs, wenn man den Wein vorher schüttelt, den Einflufs der Temperatur beim Abmessen des Weines, den Einflufs der Verdünnung der Proben, den Einflufs der zum Eindampfen benutzten Gefäfse, den Einflufs der Dauer des Verweilens im Trockenschrank und der Dauer der Wägung. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die meisten dieser Umstände die Werthe beeinflussen, und Verfasser schlägt deshalb vor, bei solchen Bestimmungen immer gleichartig zu verfahren. *Tr.*

G. Morpurgo. Zur Erkennung des Saccharins in den Weinen [3]). — Es giebt jetzt im Handel ein mit dem früher bekannten nicht identisches Saccharin, dem keine Farbenreactionen zukommen. Dasselbe wird nach Windisch nachgewiesen, wobei Verfasser folgendermafsen vorgeht. Der Wein wird mit Talk und reinem Sand eingedampft, der mit Phosphorsäure versetzte Rückstand wird mit einem Gemisch von Aether und Petroläther erschöpft, der Rückstand nach Verdunstung des Lösungsmittels mit sehr verdünntem Natriumcarbonat aufgenommen und mittelst des Geschmacks geprüft. *Bl.*

C. Raimondi. Ueber die Theerfarbstoffe, insbesondere über

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 767—776. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 30, 391—400; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 646. — [3]) Giorno di Farm. di Trieste 1, 257; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 19.

die Bordeaux und Vinoline des Handels, welche zur künstlichen Färbung des Weines verwendet werden[1]). — Den Zusatz von Theerfarbstoffen hielt man früher, ihres Arsengehaltes wegen, für schädlich. Farbstoffe, wie Bordeaux *B*, *R* und 3 *R*, Ponceau und Biebrichroth, sowie α- und β-Vinolin enthalten nach Versuchen des Verfassers kein Arsen; andererseits aber enthalten solche Farbstoffe, die wirklich Arsen enthalten, es in so geringer Menge, dafs man sie nicht für direct schädlich bezeichnen darf. Wenn man auch einen Zusatz von Theerfarbstoffen oder Farbsäften zum Wein nicht gutheifsen kann, so hält es Verfasser doch für falsch, dafs man die Fabrikation und den Handel des sog. Enocianins Carpenè, eines Farbstoffes, der aus Weintrestern gewonnen wird, untersagt. *Tr.*

Alb. d'Aguiar u. W. da Silva. Ueber die Auffindung der Theerfarbstoffe in den Weifsweinen und die Unterscheidung dieser Farbstoffe von den Caramelfarben[2]). — Die durch Schütteln von caramelhaltigem, mit Ammoniak versetztem Wein mit Amylalkohol entstehende Lösung färbt Seide nur ganz schwach an, während diese bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen schön gefärbt wird. In zweifelhaften Fällen (Chrysoidin, Amidoazobenzol) gelingt die Unterscheidung durch andere Reactionen. Daher kann die von Armand Gautier und Ch. Girard stammende Methode zur Bestimmung der Theerfarbstoffe nicht zur Verwechselung mit Caramel führen. *Bl.*

Alb. d'Aguiar u. Wenceslau da Silva. Ueber die Prüfung auf Naphtolgelb S und analoge Farbstoffe in Weifsweinen und Likören[3]). — Es wird, wie vorstehend, mit Amylalkohol, aber aus angesäuerter Lösung, aufgenommen und die erhaltene Lösung mit Ammoniakwasser behandelt; die natürlichen Farbstoffe wie die künstlichen werden dadurch entfernt, im Amylalkohol bleibt aber genügend Theerfarbstoff zurück, um charakterisirt werden zu können. *Bl.*

Denis Monnier. Nachweis der Theerfarbstoffe im Wein[4]). — Schwefelzink giebt mit allen geprüften Pflanzenfarbstoffen, mittelst deren Wein gefärbt zu werden pflegt, unlösliche Lacke, Theerfarbstoffe werden nicht gefällt. Nicht jedes Schwefelzink ist geeignet. Verfasser bringt daher eine ausführliche Vorschrift zur Herstellung desselben. 5 bis 6 g so dargestelltes Schwefel-

[1]) L'Orosi 20, 1—7; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 74. — [2]) Compt. rend. 124, 408—410. — [3]) Daselbst, S. 965—966. — [4]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 62—75; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 620—621.

zink werden verrieben und Wein bis zur Bildung einer mehr trockenen als feuchten Paste zugesetzt, man fügt Wasser hinzu und beobachtet die Färbung der überstehenden Flüssigkeit; selbst schwache Färbung deutet auf fremde Farbstoffe. Man decantirt mehrmals, dampft die Waschwässer ein, nimmt mit Alkohol auf und prüft den Theerfarbstoff mittelst chemischer Reactionen. Für zolltechnische Untersuchung genügt die Prüfung in Probirröhren, die für Schwefelzink und Weinquantum Marken tragen. Nach dem Umschütteln ist die überstehende Flüssigkeit bei reinem Wein farblos. Das Verfahren erwies sich bei einer sehr ausgedehnten Versuchsreihe durchaus brauchbar. *Bl.*

F. Lusson. Ueber die Analyse von Branntwein [1]). — Rocques bezeichnet die Summe der in 100 ccm Wein vorhandenen Milligramme an Säuren, Aldehyden (ohne Furfurol), Estern und höheren Alkoholen als Unreinheitscoëfficienten, wobei die Aldehyde auf Acetaldehyd, die Ester und Säuren auf Essigsäure, die höheren Alkohole auf Isobutylalkohol berechnet werden. Dieser Unreinheitscoëfficient ist aber beim Altern des Branntweines grofsen Veränderungen unterworfen, während die Summe der Ester und höheren Alkohole, die Alkohol-Esterzahl, sich hierbei nur sehr wenig ändert und fast immer in der Nähe von 300 liegt. Verfasser glaubt daher Spritzusatz annehmen zu müssen, wenn diese Zahl unter 250 gefunden wird. Auch eine quantitative Schätzung des zugesetzten Sprits ist möglich. Für die Ermittelung des Alters eines Cognacs ist das Verhältnifs der Säuren und Aldehyde zum Unreinheitscoëfficienten von grofsem Werthe. Dieser „Oxydationscoëfficient“ ist bei frischem Destillat 8, bei 20 jähriger Waare 30. *Bl.*

Karl Amthor und Julius Zink. Zur Beurtheilung der Edelbranntweine [2]). — Sämmtliche Branntweine geben mehr oder weniger stark die Reactionen mit Anilinacetat oder mit Rosanilinbisulfit und mufs deshalb ein Fruchtbranntwein, welcher diese Reaction nicht giebt, verfälscht, d. h. stark mit Sprit gestreckt oder Kunstproduct sein. Die Wasserverdünnungen zeigen Opalisiren bis starke Trübung. Beim gänzlichen Klarbleiben ist auf starke Streckung zu schliefsen. Kupfer ist in den meisten Branntweinen enthalten. Der aus dem specifischen Gewichte des Branntweines berechnete Alkoholgehalt weicht stets etwas von dem ab, der aus dem specifischen Gewichte des mit Kali destillirten

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 2, 42; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 61. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 632—671.

Branntweins berechnet wurde. Der Säuregehalt schwankt sehr; es wurden gefunden in 100 ccm: Zwetschenwasser 0,0192 bis 0,0810 g, Kirschenwasser 0,0114 bis 0,1440 g, Heidelbeerbranntwein 0,0410 bis 0,0930 g, Mirabellenbranntwein 0,0306 bis 0,1338 g, Himbeerbranntwein 0,1389 bis 0,2178 g, bei sonstigen Branntweinen 0,009 bis 0,1932 g. Kirschen- und Zwetschenwasser, deren Säuregehalt unter 0,01 heruntergeht, ist als mit Sprit gestreckt zu bezeichnen. Die Esterzahl, d. h. Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Alkali für 100 ccm Branntwein, ist das wichtigste Kennzeichen für eine stattgefundene Streckung; dieselbe wurde gefunden bei Kirschenwasser zu 8,60 bis 74,00, im Mittel zu 20,42; bei Zwetschenwasser zu 12,65 bis 21,40, im Mittel zu 16,65; bei Heidelbeerbranntwein zu 9,85 bis 16,80, im Mittel zu 13,05; bei Himbeerbranntwein zu 22,90 und 26,90; bei Tresterbranntwein zu 12,80 bis 78,73, im Mittel zu 34,99; bei Mirabellenbranntwein zu 9,90 bis 32,10, im Mittel zu 19,13. Zwetschenwasser und Kirschwasser, deren Esterzahl unter 8 liegt, sind als gespritet zu bezeichnen. Die untersuchten Branntweine haben eine positive Zahl für Fuselöl nach Röse ergeben; für einen Tresterbranntwein wurden 0,0594 bis 0,319 g in 100 ccm gefunden; ein abnorm niedriger Fuselgehalt dürfte auf Streckung mit reinem Sprit deuten. Die Untersuchung auf Blausäure ergab im Mittel in 100 ccm:

	Milligramm Gesammtblausäure	Milligramm freie Blausäure
bei Kirschwasser	5,49	2,95
„ Zwetschenwasser	1,30	1,11
„ Mirabellenwasser	2,20	0,87
„ Schlehenwasser	5,12	1,50

Bei Kirschwasser wurden einige hohe Werthe für Gesammtblausäure gefunden, wie 13,80, 14,17 und 14,55 mg in 100 ccm. *Hf.*

X. Rocques. Bestimmung der höheren Alkohole in Spiritus und Branntweinen[1]). — Das Verfahren, eine Modification der am Pariser Stadtlaboratorium gebräuchlichen Methode, besteht darin, dafs das Destillat von 100 ccm Branntwein auf genau 50 Proc. Alkohol gebracht und mit salzsaurem Metaphenylendiamin zur Bindung der Aldehyde gekocht wird, worauf wieder destillirt wird, bis 75 ccm übergegangen sind. Dieses Destillat enthält sämmtlichen Alkohol, das ist 66,7 Proc. 10 ccm desselben werden im Chlorcalciumbade mit Schwefelsäure (10 ccm) eine Stunde auf 120° erhitzt, gleichzeitig mit einer Vergleichsflüssigkeit, die im Liter

1) Ann. Chim. anal. appl. 2, 141; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 131—132.

0,667 g Isobutylalkohol enthält, dann wird mittelst des Colorimeters die Bräunung verglichen. Da die Färbung dem Fuselgehalt nicht direct proportional ist, wird eine Tabelle benutzt.
Bl.

L. Wolpian. Die quantitative Bestimmung des Fuselöles nach der Methode M. G. Kutscherow's [1]). — Die Methode von Röse, eine der besten von den allgemein angewandten Methoden zur Fuselölbestimmung, die auf der Zunahme der Chloroformschicht beim Schütteln mit fuselhaltigem Alkohol beruht, ist nur in der Hand eines sehr gewandten Arbeiters erfolgreich, da die geringste Abweichung der Temperatur und der Verdünnung des zu prüfenden Alkohols einen sehr bedeutenden Fehler involvirt. Diesen Schwierigkeiten wird durch die von Kutscherow angebrachten Aenderungen begegnet. Kutscherow benutzt als Extractionsmittel reinen (mit Fuchsin gefärbten) Amylalkohol und extrahirt den Alkohol nach Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Alkohol wird vorher auf 60 Proc. verdünnt. Ohne Abbildung der nicht ganz einfachen Apparate ist es nicht gut möglich, die Art der Ausführung der Untersuchung wiederzugeben. Die Methode ist zwar nur auf 0,1 Proc. genau, aber sie erfordert keine Laboratoriumseinrichtung und ist gegen Temperaturschwankungen nicht empfindlich. Von zwei Tabellen diente die eine, um den zu prüfenden Spiritus auf genau 60 Proc. zu verdünnen, die zweite zur Berechnung des Fuselgehaltes aus dem Volum der öligen Schicht. *Bl.*

B. Jürgens. Bemerkungen zur Ausführung der Röse'schen Fuselbestimmungsmethode und die Trinkbranntweine von St. Petersburg [2]). — Verfasser beschreibt die Ausführung des Röse'schen Verfahrens eingehend, wobei er hauptsächlich die Publicationen Sell's [3]) citirt. Zu bemerken ist, dafs nach Verfasser die „relative Steighöhe“ des Chloroforms durch einen Alkoholgehalt desselben verringert wird, während die „absolute Steighöhe“ (das ist die Differenz zwischen der Volumzunahme beim Schütteln mit 30 proc. reinem Alkohol und mit solchem von bestimmtem Fuselgehalt) bei allen Chloroformsorten die gleiche ist. Zu bemerken ist, dafs nicht blofs beim Verdünnen und Messen des specifischen Gewichtes des Alkohols die Normaltemperatur genau eingehalten werden mufs, sondern auch beim Schütteln mit dem Chloroform. Das Schütteln mufs gleichmäfsig in ganz bestimmter Weise vor-

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 1—4, 25—27, 41—43. — [2]) Daselbst, S. 225—229, 241—246, 257—263. — [3]) JB. f. 1889, S. 2773.

genommen werden. Grofses Gewicht ist auf völlige Reinheit der Bürettenwandungen zu legen, die durch Behandeln derselben mit concentrirter Schwefelsäure zu erzielen ist. Bisweilen ist der Alkohol von der Vergährung der Maische her kohlensäurehaltig, wodurch unrichtige specifische Gewichte gefunden werden; dem ist durch Kochen am Rückflufskühler oder Destillation mit etwas Kalilauge abzuhelfen. Die beigegebenen vier Tabellen dienen zur Herstellung der richtigen Alkoholverdünnung und zur Berechnung des Fuselgehaltes. Weiter bespricht der Verfasser die Art, wie die Petersburger Trink- und Tischbranntweine gereinigt werden (kalte Reinigung, Dampfreinigung) und bringt Analysen der verschiedenen Branntweinreactionen (95,7 proc. Alkohol enthält 0,021 Proc. Fuselöl, 92 proc. 1,865 Proc., 81 proc. 13,74 Proc. Fuselöl). Die Analysen der Petersburger Trink- und Tischbranntweine, die Verfasser tabellarisch zusammenstellt, berücksichtigen aufser Fuselöl noch Trockenrückstand, Mineralstoffe und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. *Bl.*

William Frew. Die Analyse der Würzen, Biere und übrigen Braumaterialien. 1. Bestimmung der Trockensubstanz in Würzen und Bieren. 2. Ermittelung der Zuckerarten [1]). — Die Einführung der 1890 von dem in Wien tagenden Congrefs acceptirten Normen in England wird empfohlen. *Bl.*

C. N. Riiber. Die quantitative Bestimmung des Trockenextractes in Bier und Würze und das Verhältnifs desselben zu dem specifischen Gewicht [2]). — Die früheren Resultate des Extracttrocknens geben, je nach den gewählten Bedingungen, keine übereinstimmenden Resultate. Verfasser zeigt nun, dafs bei rationellem Trocknen man immer dasselbe Resultat erhält, welche Trockenbedingungen man auch anwendet, vorausgesetzt, dafs man nur nicht das Extract zerstört. Die Extracttabellen von Balling, sowie von Schultze sind auf Grund der Versuche, die Verfasser in dieser Hinsicht angestellt, nicht zuverlässig. Für das Trocknen selbst wird ein geeigneter Trocknungsapparat beschrieben. Die Frage, ob es möglich ist, zwischen Extractgehalt und specifischem Gewicht eine Tabelle aufzustellen, die mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit den Extractgehalt mittelst des specifischen Gewichtes für alle Arten von Würzen und Bierextracten angiebt, ist eingehend geprüft worden und kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs, wenn man auch eigentlich für Extractbestimmungen mittelst des specifischen Gewichtes mehrere Specialtabellen für

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 312—315. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 718—719.

die verschiedenen Gruppen der untersuchten Lösungen aufstellen müfste, man doch für die Zwecke der Praxis sich mit einer Universaltabelle begnügen kann. *Tr.*

H. Tornoe. Spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse[1]). — Verfasser hat ein Verfahren ausgearbeitet, das, wie das ältere Verfahren von Steinheil und Schwarz, auf der von Steinheil gegebenen Theorie der verdünnten Lösungen beruht. Diese Theorie lautet: Wenn verschiedene Mengen eines Körpers in einer gewissen Menge einer Flüssigkeit gelöst werden, ändern sich dadurch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit proportional der Menge des gelösten Körpers. Werden mehrere Körper gelöst, so sind die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften gleich der Summe der durch jeden der gelösten Körper für sich allein bedingten Aenderungen. Beim Bier kommen Wasser als Lösungsmittel, als gelöste Stoffe Alkohol und Bierextract in Betracht. Die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften sollen am specifischen Gewicht und Lichtbrechungsvermögen, beide auf Wasser und Normaltemperatur bezogen, bestimmt werden. Ist S das specifische Gewicht der Lösung, n der Brechungsexponent, E der Extractgehalt in Procenten und A der Alkoholgehalt in Procenten, so erhält man, wenn specifisches Gewicht und Brechungsexponent von Wasser als Einheit angenommen sind, die nachstehenden Gleichungen:

$$S - 1 = C_1 \,.\, E - C_2 \,.\, A,$$
$$n - 1 = C_3 \,.\, E - C_4 \,.\, A,$$

wobei C_1, C_2, C_3 und C_4 offenbar Constante sind, die die Aenderungen des specifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten bei Erhöhung des Extractes und Alkoholgehaltes um 1 Proc. darstellen. Werden diese Constanten ein- für allemal festgelegt, specifisches Gewicht und Brechungsexponent für das betreffende Bier bestimmt, so ergeben sich die Werthe für A und E:

$$A = \frac{C_1(n-1) - C_3(S-1)}{C_1 C_4 + C_2 C_3}, \quad E = \frac{C_2(n-1) + C_4(S-1)}{C_1 C_4 + C_2 C_3}.$$

Das specifische Gewicht des Bieres wird nach Beseitigung der Kohlensäure bei 17,5° bestimmt, der Brechungsexponent mit dem Spectrometer, einem Refractometer, das ein Differentialprisma enthält. Auf eine nähere Beschreibung, sowie Handhabung dieses Spectrometers kann hier nicht weiter eingegangen werden. Um eine jedesmalige Umrechnung des Brechungswinkels in den

[1]) Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 871—873.

Brechungsexponenten und weitere Berechnung von Alkohol- und Extractgehalt zu vermeiden, hat Verfasser die einzelnen Constanten berechnet und eine Tabelle construirt, die für jeden beobachteten Werth des Brechungswinkels und des specifischen Gewichtes den entsprechenden Alkohol- und Extractgehalt anzeigt. Die Ausführung der Methode nimmt nur zehn Minuten Zeit in Anspruch und liefert befriedigende Werthe. Der Apparat wird von Schmidt u. Haensch (Berlin) für 265 Mark geliefert. *Tr.*

E. Prior. Ueber H. Tornöe's spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse mit Hülfe des Differentialprismas von W. Hallwachs[1]). — Der Verfasser unterzieht die Tornöe'sche Methode einer kritischen Prüfung. Zur Ausführung des Verfahrens wird die Dichte des kohlensäurefrei gemachten Bieres bei 17,5° bis 0,0001 genau bestimmt, ferner der Brechungswinkel bei derselben Temperatur im Refractometer. Die Extractbestimmung fällt gewöhnlich etwas zu niedrig aus (Maximaldifferenz — 0,11 Proc.), bei der Alkoholbestimmung war die gröfste Differenz + 0,17 Proc. Zur schnellen Betriebscontrole ist das Verfahren sehr geeignet. *Bs.*

Adolf Ott. Ueber die Säurebestimmung im Bier, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten[2]). — Nach einer kritischen Besprechung der Literatur zeigt Verfasser, dafs die Verwendung des neutralen Lackmuspapiers (nach den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie) zu Unzuträglichkeiten führt, da die saure Reaction hauptsächlich durch saure Phosphate bedingt ist. Verfasser hatte früher vorgeschlagen, das von Kohlensäure befreite Bier mit titrirtem Alkali zu versetzen, bis es auf dem rothen Lackmuspapier neutrale Reaction zeigt, dann weiter fortzufahren, bis das Bier auf das blaue Lackmus neutral reagirt. Ersteres Quantum Alkali giebt Aufschlufs über die freie Säure, letzteres über die sauren Phosphate. Bei viel freier Säure ist im Destillate die Essigsäure zu titriren. Verfasser giebt jetzt eine eingehende Beschreibung seines Verfahrens und beschäftigt sich zunächst mit der Entfernung der Kohlensäure aus dem Bier. Erwärmen auf 40 bis 50° ist nicht zu empfehlen, dagegen ist die Kohlensäure durch einen gereinigten raschen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur leicht quantitativ zu entfernen. (Fortsetzung folgt.) *Bl.*

---

[1]) Ref.: Chem. Centr. 69, I, 138; Forschungsber. über Lebensm. 4, 301. — [2]) Zeitschr. f. ges. Brauw. 20, 540—543, 549—552, 572—573; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1121, 1200.

Manouvriez. Fälschung von Bier mit Calciumdisulfit[1]). — Verschiedene Personen erkrankten nach Genufs von Bier aus einer Brauerei in Valencienne mit Vergiftungserscheinungen. Die Untersuchung des Bieres ergab pro Liter 0,00137 bis 0,00548 g Schwefeldioxyd, entsprechend 0,017 bis 0,067 g Calciumdisulfit. Es stellte sich heraus, dafs von dem Brauer zum Klären eine Substanz verwendet wurde, die pro Kilogramm 0,494 g Schwefeldioxyd, entsprechend 6,023 g Calciumdisulfit, enthielt. *Mt.*

A. Rupeau. Directer Nachweis von Pikrinsäure im Bier[2]). — 1. Man erhitzt 10 ccm Probe in einem Reagensglase mit 1 ccm 2 proc. Cyankaliumlösung und 1 Tropfen Aetznatronlösung und vergleicht die Färbung (Isopurpursäure) mit der einer gleichbehandelten Probe reinen Bieres. 2. Pikraminsäureprobe. Auf 1 bis 2 ccm eines Reagens, bestehend aus einer Mischung von 5 g Eisenvitriol, 5 g Weinsäure, 200 g Wasser und gesättigter Kochsalzlösung schichtet man 0,5 ccm Bier, fügt 2 Tropfen Ammoniak zu und mischt unvollkommen. Es entsteht bei Anwesenheit von Pikrinsäure (Grenze 5 mg im Liter) eine ziegelrothe Färbung. *Bl.*

Aether und Ester.

L. Archbutt. Notiz über einen Versuch zur Bestimmung des Druckes von Aether und anderen flüchtigen Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäfsen[3]). — In einem besonderen Apparate mifst Verfasser den durch bestimmte Mengen Aether erzeugten Druck mittelst eines Quecksilbermanometers. War das mit Aether beschickte Gefäfs zu $^{19}/_{20}$ damit gefüllt, so war bei 50° F. Atmosphärendruck in der Flasche, bei 100° F. betrug er 17 Pfund auf den Quadratzoll. Aehnliche Bestimmungen wurden für Gasolin und Kohlenwasserstoffe ausgeführt. *Mr.*

L. Prunier. Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire[4]). — Im gewöhnlichen Aether des Handels befinden sich, herrührend von der Darstellung, Sulfosäuren und -derivate, wie man durch Waschen mit Wasser feststellen kann. Reichlicher finden sie sich in den Fabrikationsrückständen, desgleichen in dem sogenannten „süfsen Weinöl". Die Sulfon-

---

[1]) Rev. intern. falsific. 10, 5—6; Chem. Centr. 68, I, 430. — [2]) Rev. intern. falsific. 10, 125—126; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 813. — [3]) Chem. Centr. 67, I, 882; Chem. Soc. Ind. J. 15, 85—86. — [4]) Compt. rend. 124, 1028—1029, 1239—1242.

verbindungen entstehen nur in geringem Maſse, wenn man bei der Aetherdarstellung verdünnte Schwefelsäure anwendet und unter 140° bleibt, entstehen also besonders gegen Ende der Operation. Reichlicher bilden sie sich bei der Aethylendarstellung, welche mittelst concentrirter Schwefelsäure und zwischen 165 bis 175° stattfindet. Der Nachweis der Sulfonverbindungen in dem hier entstehenden Gemenge geschieht auf die Weise, daſs man das Gemisch verdünnt und ansäuert, durch Kochen die schweflige Säure entfernt und durch fortgesetztes Kochen die Aethylschwefelsäuren zersetzt, mit Baryt fällt, das Filtrat zur Trockne dampft und den Rückstand mit Permanganat und Salpetersäure oxydirt und so die Sulfonverbindungen als Schwefelsäure bestimmt. — Das Auftreten von Sulfonverbindungen ist für das Verständniſs der Aetherbildung von Wichtigkeit, wie Verfasser in einem zweiten Artikel entwickelt. — Nach der Theorie von Williamson ist die Aetherbildung ein Kreisproceſs, in welchem die entstehende Aethylschwefelsäure mit einem zweiten Molekül Alkohol Aether und die Schwefelsäure zurückbildet u. s. f. Einerseits ist nun dieser Proceſs nichts weniger als continuirlich und andererseits verläuft der Proceſs auch ohne freie Schwefelsäure, wie man experimentell nachweisen kann, wenn man das Baryumsalz der Aethylschwefelsäure im Ueberschuſs verwendet, welches alle etwa entstehende Schwefelsäure niederschlägt. Man könnte demnach einfach annehmen, daſs die Aethylschwefelsäure mit dem zweiten Molekül Alkohol den neutralen Ester und mit einem dritten Molekül dann Aethylschwefelsäure und Aether bildet. Hierbei sind jedoch die Sulfonverbindungen nicht berücksichtigt. Aethylschwefelsäure und neutraler Ester liefern, auf 130 bis 140° und höher erhitzt, Sulfonverbindungen; desgleichen bildet sich hierbei schweflige Säure und Aethylen. Nimmt man aber an, die Aethylschwefelsäure spaltet sich in Alkohol und Schwefelsäureanhydrid, so ist zu erwarten, daſs Schwefeltrioxyd Isäthionsäure oder vielmehr deren Ester bildet. Da dieser Körper sich bei 140° theilweise in Alkohol und schweflige Säure zersetzt, so wäre auch deren Auftreten erklärt und mit Hülfe der Isäthionsäure, deren Ester und dessen Rückbildung in Aether und Säure ein Kreisproceſs hergestellt. Die Isäthionsäure ist hier nur als Typus einer Sulfonsäure resp. Verbindung genommen; es hätte ebenso gut die Aethylsulfonsäure selbst in den Kreis der Betrachtung gezogen werden können. Ein weiterer Beweis für diese Auffassung ist auch die Aetherdarstellung mittelst Benzolsulfosäure. Die Grenze des Processes beruht wahrscheinlich auf der Bildung der schwefligen Säure, welche

entweicht oder sich hydratisirt und so der Reaction entzogen wird. Es ist demnach wohl anzunehmen, dafs die Aetherbildung mehr auf der intermediären Entstehung von Sulfonverbindungen als auf derjenigen der Aetherschwefelsäure beruht. *Ldt.*

P. Fritzsche. Gewinnung von alkoholfreiem Aether[1]). — Die bei der Aetherdarstellung entstehenden alkoholhaltigen Aetherdämpfe werden durch Gefäfse geleitet, in denen sich Aethylschwefelsäure oder Schwefelsäure oder Gemische beider, entweder in concentrirtem Zustande oder mit abnehmendem Wassergehalt befinden. Hierdurch werden die Alkoholdämpfe ebenfalls in Aether verwandelt und in den Kühler gelangen nur Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf. *Sd.*

M. Francois. Verfahren zur Bestimmung von Aldehyd in Aether[2]). — Das Verfahren ist colorimetrisch unter Benutzung von fuchsinschwefliger Säure. *Bl.*

M. Fileti und A. de Gaspari. Azione dello zinco sull' etere clorometilico[3]). — Während *Monochlormethyläther*[4]) beim Kochen mit Chlorzink nicht verändert wird, liefert er mit metallischem Zink schon in der Kälte Chlorwasserstoffsäure, *Methylal* und *Methylchloräthyläther*, sowie Chlormethyl. Nach dem Abdestilliren dieser Producte bleibt eine braune, harzige, in Wasser lösliche Masse zurück, welche viel Chlorzink enthält. Wasserstoff konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Methylalkohol, doch halten Fileti und Gaspari die Entstehung des letzteren nicht für ausgeschlossen. Das Chlormethyl wurde in Methylmercaptan übergeführt, *Methylal* (Siedepunkt 42 bis 43°) und der neue Aether durch fractionirte Destillation getrennt. Der *Methyl-2-chloräthyläther*, $CH_3.O.CH_2.CH_2Cl$, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, chloroformartigem Geruch, welche an der Luft nicht raucht, unter 735,7 mm Druck bei 90 bis 91° siedet und schwerer als Wasser ist. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sich der Methyl-2-chloräthyläther von seinen beiden Isomeren, dem *Methyl-1-chloräthyläther*, $CH_3.O.CHCl.CH_3$[5]), und dem *Chlormethyläthyläther*, $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$[6]). Der Methyl-2-chloräthyläther wird weder durch Kochen mit Natrium,

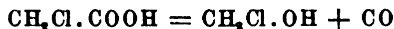
---

[1]) Ber. 29, Ref. 748; D. R.-P. Nr. 88051. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 5, 521—525; Chem. News 76, 7. — [3]) Gazz. chim ital. 27, II, 293—296. — [4]) Vgl. Friedel, JB. f. 1875, S. 253; f. 1877, S. 518; Henry, JB. f. 1885, S. 1163 (Monochloräthyläther). — [5]) Ann. Chem. 225, 269 (1884); Rübenrauch, im JB. von 1883 ab nicht zu finden. — [6]) Compt. rend. 119, 284 (Favre), sowie das folgende Referat (de Gaspari).

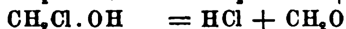
Zink und Chlorzink, noch durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium oder Silberacetat auf 150° verändert. *Se.*

A. de Gaspari. Sull' etere clorometiletilico [1]). — Zum Vergleiche mit dem vorstehend beschriebenen Methyl-2-chloräthyläther wurde der *Chlormethyläthyläther*, $CH_2Cl . O . CH_2 . CH_3$ [2]), dargestellt, indem ein Gemisch von *Formaldehyd* mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethylalkohol in einer Kältemischung mit Salzsäuregas gesättigt, das Product entwässert und destillirt wurde. Der so erhaltene *Chlormethyläthyläther* siedet unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Salzsäure bei 79 bis 80°. Er raucht stark an der Luft und wird durch Wasser leicht zersetzt. Mit essigsaurem Natrium bildet er ein *Acetat*, $CH_3CO.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$, eine angenehm riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und unter 738,6 mm Druck bei 130 bis 131° siedet. *Se.*

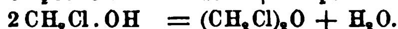
G. Grassi Cristaldi. Su un nuovo modo di genesi del triossimetilene [3]). — Leitet man die Dämpfe der *Monochloressigsäure* durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre von unschmelzbarem Glase, so erhält man neben Chlorwasserstoffgas und Kohlenoxyd *Trimethylenoxyd* (Schmelzpunkt 173 bis 174°), *Chlormethyläther*, $CH_2Cl\text{-}O\text{-}CH_2Cl$ [4]), und *Ameisensäure*. Letztere ist durch Oxydation aus dem unpolymerisirten Formaldehyd entstanden und ist nur in Spuren nachzuweisen, wenn bei Luftabschlufs gearbeitet wird. Die Monochloressigsäure zerfällt demnach analog der *Glycolsäure* [5]) und *Milchsäure* [6]), welche, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Wasser, Kohlenoxyd und Methyl- bezw. Aethylaldehyd liefern. Als Zwischenproduct bildet sich wahrscheinlich *Methylenchlorhydrin* [7]), so dafs die Reaction in folgenden Phasen verläuft:



$$CH_2Cl.COOH = CH_2Cl.OH + CO$$



$$CH_2Cl.OH = HCl + CH_2O$$



$$2\,CH_2Cl.OH = (CH_2Cl)_2O + H_2O.$$

Se.

V. Zanino. Azione della potassa sull' epicloridrina in presenza egli alcooli [8]). — Giefst man *Epichlorhydrin* in berechneter Menge in eine 10 procentige Lösung von Kalihydrat in Aethylalkohol, so tritt eine starke Erwärmung ein, die Lösung färbt sich

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 297. — [2]) Compt. rend. 119, 284 (Favre). — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 502—505. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 34, 31 (Regnault); J. russ. phys.-chem. Ges. 19, 473 (Tischtschenko). — [5]) JB. f. 1886, S. 374 (Heintz). — [6]) Ann. Chem. Pharm. 53, 121 (Pelouze). — [7]) Lösekann, Ber. 24, (Ausz.) 196; Chemikerzeit. 15, 1408; vergl. auch JB. f. 1890, S. 1276. — [8]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 348—350.

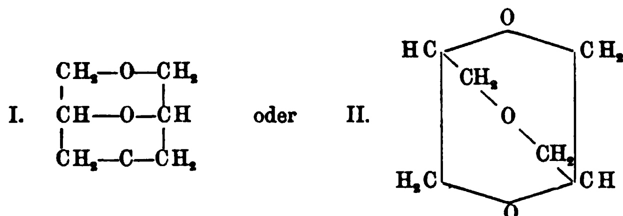
gelb und scheidet Chlorkalium ab. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols erhält man durch fractionirte Destillation des Rückstandes in guter Ausbeute [1]) *Glycerin-Diäthyläther*, $C_7H_{16}O_3$, als eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 190 bis 191° und dem specifischen Gewicht 0,920 bei 21°. In analoger Weise wurden unter Anwendung der entsprechenden Alkohole dargestellt: Der *Glycerin-Dimethyläther*, $C_5H_{12}O_3$ (Siedepunkt 169°, Dichte 0,915 bei 21°), der *Glycerin-Dipropyläther*, $C_9H_{20}O_3$ (Siedepunkt 215 bis 217°, Ausbeute etwa 60 Proc.), der *Glycerin-Diallyläther*, $C_9H_{16}O_3$ (Siedepunkt 225 bis 227°, Dichte 0,991 bei 21°), der *Glycerin-Diisoamyläther*, $C_{13}H_{24}O_3$ (Siedepunkt 269 bis 270°, Dichte 0,912 bei 21°). *Se.*

C. Stoehr. Ueber cyklische Aether mehrwerthiger Alkohole [2]). — Ein von verschiedenen Forschern durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln aus dem Glycerin erhaltener Körper der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ war bis dahin immer als ein Glycerinäther angesprochen worden und mit den verschiedensten Constitutionsformeln belegt worden. Seine Reactionsfähigkeit jedoch verbietet, diese Substanz als Aether zu betrachten. Einen wirklichen solchen Körper hat jetzt Stoehr aus dem Glycerin erhalten durch Destillation mit Phosphorsäure. Er bildet ferner die über 190° siedenden Antheile bei der Pyridindarstellung aus Glycerin und Ammoniumphosphat. Von dem bei der Darstellung gleichzeitig auftretenden Acroleïn wird er mittelst Sublimat getrennt. Der Aether ist sehr krystallisationsfähig und in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist neutral. Aus Aether wird er in Prismen erhalten. Die Substanz hat schwachen aromatischen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie schmilzt bei 124 bis 125° und siedet bei 209°. Nach Analyse, Dampfdichte und Gefrierpunktserniedrigung hat der Körper die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$. Seine Bildung aus Glycerin ist zweifellos nach $2\,C_3H_8O_3 - 3\,H_2O = C_6H_{10}O_3$. Zur Constitutionsfrage ist die Function des Sauerstoffs festzustellen. Nach allen Reactionen liegt eine ätherartige Bindung des Sauerstoffs vor. Es konnte keine Hydroxyl-, noch Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Gegen ein Alkylenoxyd spricht die Beständigkeit des Körpers, der mit Wasser, Salzsäure und Phosphoroxy- und -pentachlorid ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Mit Brom bildet er grofse Krystalle eines Additions-

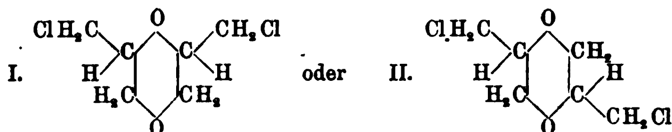
---

[1]) Bei Einwirkung der Natriumalkoholate auf Dichlorhydrin ist die Ausbeute gering, es entstehen secundäre Producte. — [2]) J. pr. Chem. 55, 78—94.

productes, das sein Brom bald wieder verliert. Mit Sublimat bildet sich ebenfalls ein Additionsproduct, Blättchen vom Schmelzpunkt 223°. Aus alledem ist anzunehmen, dafs hier wirklich der Glycerinäther vorliegt, der entweder die Constitution:



besitzt. Ein entsprechender, von einem zweiwerthigen Alkohol abzuleitender Körper wurde ebenfalls aus dem Glycerin durch Destillation im Salzsäurestrom erhalten; desgleichen als Nebenproduct bei der Darstellung des Pyrazins aus Glycerin. Der so erhaltene Körper ist jedoch chlorhaltig, er besitzt die Formel $C_6H_{10}O_2Cl_2$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, im Uebrigen ähnlich löslich wie Glycerinäther. Man erhält ihn meist in schönen, glasglänzenden Prismen. Er ist ebenfalls an der Luft flüchtig und von terpenartigem Geruch, schmilzt bei 112 bis 113° und siedet bei 239 bis 240° (corr.) ohne Zersetzung. Der Körper, der also ein Diepichlorhydrin ist, ist jedenfalls nach folgender Gleichung entstanden: $2\,C_3H_8O_3 + 2\,HCl = C_6H_{10}O_2Cl_2 + 4\,H_2O$. Der Sauerstoff nun ist sehr fest gebunden, das Chlor dagegen leicht austauschbar gegen z. B. Jod beim Erhitzen mit Jodkalium in wässeriger oder alkoholischer Lösung gegen 150°. Das Jodid ist dem Chlorid in physikalischer Hinsicht sehr ähnlich, kann jedoch nicht destillirt werden, da es sich oberhalb 200° zersetzt. Ebenso leicht ist die Amidogruppe mittelst wässerigem, nicht alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 115 bis 120° einführbar. Das so erhaltene Diamin, im Wasser sehr leicht unter Hydratbildung löslich, siedet gegen 255° unter schwacher Zersetzung. Auch diese Verbindung ist sehr krystallisationsfähig. Sie bildet schön krystallisirende Salze, unter denen das Platinsalz je nach der Concentration mit 1 oder 2 Mol. Wasser krystallisirt. Das Quecksilbersalz zersetzt sich gegen 287 bis 288°. Das Pikrat, grünlich schimmernde Blättchen, schmilzt bei 260 bis 261° ebenfalls unter Zersetzung. Die Dibenzoylverbindung, in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 229°. Nach alledem ist es naheliegend, dem Dichloräther eine der beiden Formeln zuzuweisen:



von denen sich die erstere von der oben angeführten Formel I, die letztere von der Formel II des Glycerinäthers ableiten würde. Weitere Untersuchungen, auch über Vorhandensein der möglichen optischen Isomeren, sind im Gange. *Ldt.*

Arthur A. Noyes. Synthese von Hexamethylenglycoldiäthyläther und anderer Aether aus Trimethylenglycol [1]). — Aus den Ergebnissen der Abhandlung sei Folgendes hervorgehoben: Der *Trimethylenglycol-Monoäthyläther* entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid und Natrium auf überschüssiges Glycol, aus dem Monoäthyläther läfst sich der Diäthyläther auf ähnliche Weise gewinnen. Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Phosphortrijodid wirken auf den Monoäthyläther unter Bildung von Aethylchlor-, -brom- und -jodpropyläther ein. Durch Behandeln der ätherischen Lösungen des Aethylbrompropyläthers oder des Aethyljodpropyläthers mit Natrium entsteht *Hexamethylenglycol-Diäthyläther.* Wird Aethylbrompropyläther mit concentrirter wässeriger Cyankaliumlösung erhitzt, das Reactionsproduct mit concentrirter Kalilauge verseift und angesäuert, so erhält man *γ-Aethoxyvaleriansäure.* Mittelst der Fittig'schen Synthese entsteht aus Methylbrompropyläther und Brombenzol *Aethyl-γ-phenylpropyläther.* Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester mit Aethylbrompropyläther bildet sich Aethoxypropylmalonsäureester, hieraus durch Verseifen und Erhitzen der aus ihrem Salze abgeschiedenen Säure auf 170° *δ-Aethoxyvaleriansäure.* *Se.*

W. Mamontoff. Zur Geschichte der gemischten Aether mit tertiärem Radical [2]). — Im Gegensatze zu der seither üblichen Ansicht können secundäre und tertiäre Alkohole Alkylschwefelsäuren bilden und daher durch einfaches Erhitzen mit concentrirten Mineralsäuren ätherificirt werden, wobei man zweckmäfsig nur sehr geringe Mengen rauchende oder reine Schwefelsäure anwendet. *Aethyltriphenylcarbinoläther*, $(C_6H_5)_3 . COC_2H_5$, entsteht beim vorsichtigen Erwärmen von Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, (10 g) mit Alkohol (100 g) in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (10 ccm). Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 83° [3]). — *Propyltriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3COC_3H_7$, läfst sich

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 298. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 227; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 408. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, S. 769 (Triphenylcarbinoläther).

durch Erwärmen von Triphenylcarbinol (10 g) mit Propylalkohol (70 g) und concentrirter Schwefelsäure (10 ccm) erhalten, es schmilzt bei 56°. — *Aethyltrimethylcarbinoläther*, $(CH_3)_3.COC_2H_5$, durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethylcarbinol (1 Thl.) mit Alkohol (2 Thle.) und wenig concentrirter Schwefelsäure auf 100° unter Druck hergestellt, siedet bei 73°. Aus primären und secundären Alkoholen läfst sich unter den vorstehenden Versuchsbedingungen kein Aether erhalten. Die gemischten Aether mit tertiärem Radical werden durch Haloidwasserstoffsäuren nach folgender Gleichung zersetzt: $(C_nH_p)_3COC_mH_{2m+1} + HX = (C_nH_p)_3CCl + C_mH_{2m+1}OH$, wobei $3n+1 > m$ ist und X das Halogen bedeutet. Es wird also aus dem primären Radical der Alkohol zurückgebildet, während das Halogen an den tertiären Rest tritt. *Se.*

P. Fritzsche. Herstellung von Aethylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen [1]). — Die von Theer, Ammoniak, Benzol und Schwefelwasserstoff befreiten Gase (Leuchtgas, Koksofengas) werden zunächst zur Trocknung und Abscheidung der Condensationsproducte, welche sich aus einfacher zusammengesetzten Gasbestandtheilen in Berührung mit Schwefelsäure bilden, mit kalter concentrirter oder heifser verdünnter Schwefelsäure von weniger als 80 Proc. Säurehydrat behandelt und dann in concentrirte Schwefelsäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure bei einer Temperatur von 100 bis 140° geleitet, woselbst die Absorption des Aethylengases stattfindet. *Sd.*

M. Desnoix. Essai des sulfovinates; action de la chaleur [2]). — Beim Destilliren von Sulfovinaten entsteht nach dem Verfasser neben Alkohol Aethylsulfat, welches mit den Alkoholdämpfen übergeht. Beim Erhitzen von 50 g Natriumäthylsulfat erhielt der Verfasser 6 g neutrales Aethylsulfat, als in Wasser unlösliches, pfefferartig riechendes Oel. Es sind Natriumsulfovinat, Baryumsulfovinat und Gemenge beider verarbeitet worden. *v. Lb.*

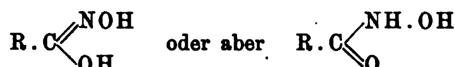
J. C. Cain. Note on the Action of Hydrogen Chloride on Ethyl Alcohol [3]). — Bis vor Kurzem wurde allgemein angenommen, dafs Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung leicht auf den Alkohol einwirke. Perkin hat nun auf die Unrichtigkeit dieser Annahme aufmerksam gemacht. Die Unrichtigkeit derselben ist aber schon seit geraumer Zeit bekannt. Im Jahre 1880 fand Berthelot, dafs keine Reaction zwischen Chlorwasserstoffsäure und Aethylalkohol stattfinde. Villiers constatirte eine Reaction

---

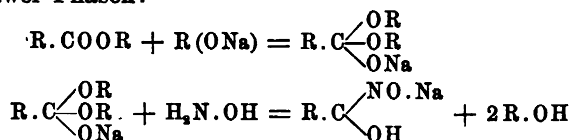
[1]) Ber. 29, Ref. 1194; D. R.-P. Nr. 89598. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 5, 217—218. — [3]) Chem. News 73, 82.

bei 10 bis 25° aber erst nach einigen Monaten. Verfasser prüfte die Wirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylalkohol im Jahre 1893 und fand, dafs nach 17tägiger Einwirkung bei 0° C. oder 15tägiger bei 15° C. keine Reaction stattgefunden habe. Dieselbe beginnt wahrscheinlich erst zwischen 20 bis 25° C. Eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol enthält 39,06 Proc. HCl bei 10° C. Dies ist ungefähr die Zahl, welche Perkin sen. gefunden hat (38,45 Proc.). Die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt worden war, ist nicht angegeben. Wahrscheinlich war sie höher als 10° C. *L. H.*

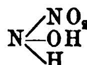
Angelo Angeli. Sull' azione del nitrato di etile sopra l'idrossilammino[1]). — Organische Aether reagiren mit Hydroxylamin nach der allgemeinen Gleichung: $R.COOR + NH_2.OH = R.CO.NH.OH + R.OH$. Für die entstandenen Verbindungen kann man zwei Structurmöglichkeiten annehmen:



Bei Gegenwart von Alkoholaten verläuft die Reaction wahrscheinlich in zwei Phasen:



Soweit bekannt, wurde diese Reaction bisher nur mit den Aethern organischer Säuren ausgeführt. Es wurde deswegen versucht, dieselbe auch auf die Aether der Mineralsäuren auszudehnen. Die neue Reaction vollzieht sich mit grofser Leichtigkeit, wenn man Aethylnitrat verwendet. Hydroxylamin wurde mit Natriumalkoholat behandelt, das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltrirt und dem Filtrat Aethylnitrat zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das weifse, krystallinische Natriumsalz ab. Dasselbe ist wahrscheinlich das Natriumsalz des Nitrohydroxylamins:



Mit den Aethern der salpetrigen Säure erhält man Salze von analoger Beschaffenheit. So liefert z. B. Amylnitrit ein gelbes Pulver, welches leicht explodirt. *L. H.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 5, 120—122.

J. Cavalier. Mesure d'une chaleur d'éthérification par l'action du chlorure d'acide phosphorique sur l'alcool sodé [1]). — Der Verfasser bestimmt die Bildungswärme des Phosphorsäuretriäthyläthers. Da dies weder durch Zusammenbringen von Säure und Alkohol, noch durch Verseifung des fertigen Aethers möglich ist, weil die Reaction hier nur bis zur Aufnahme resp. Abspaltung von einer Molekel Alkohol verläuft, so nimmt Cavalier die Reaction von Phosphoroxychlorid auf Natriumalkoholat, die glatt bis zur Bildung des Triäthyläthers verläuft: $POCl_3 + 3C_2H_5ONa = PO_4(C_2H_5)_3 + 3NaCl$. Für die Aetherbildung aus Säure mit Alkohol ergiebt sich die thermochemische Gleichung: H_3PO_4 [kryst.] $+ 3C_2H_5OH = 3H_2O$ [flüssig] $+ PO_4(C_2H_5)_3$ [flüssig] — 9,4 Cal. *Bs.*

H. Imbert et A. Astruc. Sur la neutralisation de l'acide glycerophosphorique par les alcalis, en présence d'héliantine A et de phenolphtaléine [2]). — Die Phosphorsäure wirkt auf Helianthin A wie eine einbasische Säure, auf Phenolphtaleïn wie eine zweibasische Säure. Es war daher zu erwarten, dafs die Glycerinphosphorsäure sich zu diesen Indicatoren ebenso wie die Monometallphosphate verhielte, was jedoch nicht der Fall war. Setzt man zu einer Lösung von Glycerinphosphorsäure von bekanntem Gehalt so viel Natronlauge, um die Helianthinreaction hervorzurufen, so ist die Lösung noch sauer in Bezug auf den anderen Indicator und wird für diesen erst neutral, wenn nochmals die gleiche Menge Natronlauge hinzugegeben wird. Die Estergruppe beeinflufst demnach die sauren Functionen nicht. Dies Verhalten benutzen die Verfasser zur Bestimmung der Glycerinphosphorsäure in den Handelspräparaten. *Mr.*

H. Imbert et A. Astruc. Chaleur de neutralisation de l'acide glycerophosphorique [3]). — Läfst man auf 1 Mol. Glycerinphosphorsäure 1 Mol. Natronlauge einwirken, so gilt die Beziehung: $PO_4(C_3H_7O_2)H_2$ (gelöst) $+ NaOH$ (gelöst) $= PO_4(C_3H_7O_2)NaH$ (gelöst) $+ H_2O + 14{,}9$ cal. Neutralisirt man mit einem zweiten Molekül NaOH, so gilt die Gleichung: $PO_4(C_3H_7O_2)HNa$ (gelöst) $+ NaOH$ (gelöst) $= PO_4(C_3H_7O_2)Na_2$ (gelöst) $+ H_2O + 13{,}7$ cal. Das dritte Molekül bringt nur eine Tönung von 0,1 cal., der sofortige Zusatz von 2 Mol. NaOH zur Säure eine Wärmetönung von 29 cal. hervor. Für Kalilauge wurden die Zahlen 15,9, 13,9, 0,4 und 29,3 cal. erhalten. Das erste Molekül Natronlauge entwickelt demnach ebenso viel Wärme, wie bei der

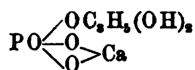
[1]) Compt. rend. 122, 1486—1488. — [2]) Daselbst 125, 1039—1040. — [3]) Daselbst, S. 1040—1042.

freien Phosphorsäure (14,7 cal.). Die höhere Zahl für das zweite Molekül NaOH[1]) wird darauf zurückgeführt, dafs das Di-Salz der Glycerinphosphorsäure weniger durch Wasser dissociirt wird. Durch die Veresterung ist nur die alkoholische Function der Säure verschwunden, die sauren Functionen dagegen sind vollkommen intact geblieben. *Mr.*

Adrian et Trillat. Sur le phosphoglycérate de chaux[2]). — Der Gehalt der in den Handel gelangenden Präparate von Calciumphosphoglycerinat an Kalk schwankte bei sieben Untersuchungen von 19,5 bis 24,5 Proc., an Phosphorsäure von 26 bis 33 Proc. Die Löslichkeit in Wasser von 25° betrug bei 12stündiger Einwirkung 4,05 bis 7,6 Proc., die Reaction der Lösung war theils alkalisch, theils neutral und theils sauer. Beim Lösen in Wasser hinterblieb ein Rückstand von 0,10 bis 7,5 Proc., welcher zum grofsen Theil aus Calciumphosphat und Calciumsulfat bestand. Wird Calciumphosphoglycerinat mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols vier Stunden lang gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und der Alkohol des Filtrates verdunstet, so hinterbleibt hierbei ein Rückstand, welcher bald aus Glycerin, bald aus einem Gemisch von Glycerin und freier Phosphorsäure besteht. Glycerin findet sich vorwiegend, wenn die Präparate neutral, Phosphorsäure, wenn die Präparate sauer reagirt haben. Nach Pelouze, Portes und Prunier sind die Calciumphosphoglycerinate fast unlöslich in kochendem Wasser. Nach den vorliegenden Versuchen traten bei einer gesättigten wässerigen Lösung bereits bei mäfsig erhöhter Temperatur Fällungen ein; sie begannen bei 32°, wurden stärker bei 40° und waren fast vollständig bei Siedetemperatur. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung des Präparates dienen, indem so die Möglichkeit gegeben ist, das freie Glycerin, die Glycerinphosphorsäure und die freie Phosphorsäure zu entfernen. Die Untersuchung des aus der Lösung ausgeschiedenen Calciumphosphoglycerinates ergab 25 Proc. Phosphorsäure und 22,5 Proc. Kalk, das in Wasser gelöste und einmal bei 70° gefällte Salz enthielt 30 Proc. Phosphorsäure und 23,25 Proc. Kalk. Längeres Erhitzen verursacht keine Zersetzung des Salzes. Das Calciumphosphoglycerinat wurde bisher als amorphes Pulver erhalten; wird es aber in obiger Weise durch Ausfällen in Folge Erhitzens der wässerigen Lösung gereinigt, dann krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei Zutritt von Luft wieder in ein amorphes Pulver

[1]) Das zweite Molekül entwickelt bei Einwirkung auf Monometallphosphat nur 11,6 cal. — [2]) J. Pharm. Chim. 6, 433—438, 481—485.

zerfallen. Die Analyse des gereinigten Präparates bestätigt die von Pelouze aufgestellte Constitutionsformel:



und widerspricht den Ansichten von Portes u. Prunier, welche 2 Mol. Wasser, und Petit u. Polonovski, welche 1 Mol. Wasser annahmen. Die Löslichkeit des gereinigten Salzes in Wasser von 25° betrug 4,28 bis 4,80 Proc. Auf Grund der gemachten Beobachtungen wird bei der Darstellung des Calciumphosphoglycerinates zweckmäfsig in der Weise verfahren, dafs gleiche Theile Phosphorsäure und Glycerin gemischt und auf einem Sandbade von 200° während 24 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt werden. An Stelle von Calciumcarbonat wird Tricalciumphosphat verwendet, darauf Kalkmilch zugesetzt, filtrirt und das Filtrat bis zur Syrupdicke eingedampft. Der Rückstand wird eine Stunde mit der zehnfachen Menge Alkohol gekocht, die Lösung filtrirt und diese Operation noch einmal wiederholt. Das Präparat wird darauf auf dem Wasserbade getrocknet. *Hf.*

E. Drechsel. Vorläufige Mittheilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester [1]). — Durch Alkoholäther gelang es dem Verfasser, aus weifsen Bettfedern eine bei etwa 52° schmelzende Verbindung zu extrahiren, die in Alkohol wenig löslich, in Aether löslich, in Chloroform leicht löslich ist und bei der Analyse Werthe liefert, die zur Formel $Si(OC_{34}H_{59}O)_4$ führen; eine Verbindung von dieser Formel wäre ein Orthokieselsäureester eines mit dem Cholesterin homologen Alkohols $C_{34}H_{60}O_2$. In der That führte die Wechselwirkung zwischen Chlorsilicium und Cholesterin in Chloroformlösung zu einem Product von ähnlichen Eigenschaften und vom Schmelzpunkt circa 59°. Die aus Bettfedern isolirte Verbindung ist die einzige bis dahin in der Natur angetroffene organische Siliciumverbindung. *Br.*

Schwefelderivate.

Ernst Beckmann. Ueber das Drüsensecret des Stinkdachses [2]). — Die hellgelbe, klare, nach Mercaptan und Knoblauch riechende Flüssigkeit, welcher ein widerlicher thierischer Nebengeruch anhaftete, hat bei Destillation die Hauptmenge zwischen 97 bis 105° geliefert. Dieser Theil bestand aus *Normal-*

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. 11, 361—363. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 673; Pharm. Centr.-H. 37, 557—558.

Butylmercaptan, C_4H_9SH. In der ursprünglichen Flüssigkeit ist noch wahrscheinlich Butyldisulfid enthalten und aufserdem ein rother, bei 60 bis 65° schmelzender Rückstand, vermuthlich eine Wachsart. *Wr.*

K. W. Charitschkoff. Ueber die Schwefelverbindungen des Benzins von Grosny[1]). — Die niedrig siedenden Fractionen des Erdöls von Grosny besitzen denselben unangenehmen Geruch und denselben Schwefelgehalt (0,016 bis 0,08 Proc.) wie das Erdöl von Ohio. Die Fractionen bis 90° gaben mit Quecksilberchlorid pulverige Niederschläge, die in ihrer Zusammensetzung den Thioäthern $HgCl_2 . SR_1R_2$ nahe kommen, sich aber in Alkohol schwer lösen und von Salzsäure zerlegt werden. Aus den Fractionen über 130° fällte Quecksilberchlorid nichts. Der Verfasser schliefst, dafs die in dem Benzin von Grosny in schwankenden Verhältnissen vorhandenen Schwefelverbindungen theils zu den ungesättigten Thioäthern, hauptsächlich aber zu Verbindungen der Naphtenreihe mit geringer Beimengung von Thioalkylen gehören. *Br.*

K. A. Hofmann u. W. O. Rabe[2]) berichteten über die *Einwirkung von Alkyljodiden auf Mercaptide.* Sie fanden, dafs auf Zusatz der entsprechenden Mercaptane zu Platinchlorür oder Platinchloridchlorwasserstoff, Iridiumsesquichlorid und Palladiumchlorür ohne Verdünnungsmittel die Platin-, Iridium- und Palladium-Mercaptide entstehen. Bei der Einwirkung von Aethylmercaptan auf Platinchloridchlorwasserstoff in alkoholischer Lösung entsteht zuerst *Platinmercaptid*, $Pt(SC_2H_5)_4$, als orangefarbener Niederschlag, welcher rasch in hellgelbes *Platomercaptid* übergeht. Wird dieses zwei Tage lang in einer Druckflasche mit Jodäthyl auf 70 bis 80° erhitzt, so erhält man eine *Verbindung* von der Formel $Pt[(C_2H_5)_2S]_2J_2$, welche grofse, rothe, bei 137° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Ligroin schwer, in Chloroform und Benzol leicht lösliche Krystalle bildet und mit dem von Blomstrand[3]) beschriebenen Platosäthylsulfinjodid identisch ist. In analoger Weise wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Platomercaptid die *Verbindung* $Pt(SC_2H_5CH_3)_2J_2$ in dunkel orangerothen Krystallen vom Schmelzp. 98° erhalten. Palladiumchlorür liefert mit Aethylmercaptan unter Chlorwasserstoffabspaltung ein hellgelbes *Mercaptid* von der Formel $Pd(SC_2H_5)_2$ und Iridiumsesquichlorid giebt mit Mercaptan ein orangerothes *Mercaptid* von der Formel

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 366; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 568. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 293. — [3]) Vgl. auch P. Klason, Ber. 28, 1498 ff.; J. pr. Chem. [2] 38, 345.

$Ir(SC_2H_5)_2$. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Quecksilbermercaptid bei gewöhnlicher Temperatur erhält man neben geringen Mengen einer bei 148° schmelzenden, gelblichweifsen Verbindung von der Formel $HgJ_4(C_2H_5)_4S_2$ die *Verbindung* $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$, welche aus Methylalkohol in gelben, glänzenden, bei 107° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mit dem von Patein[1]) aus Aethylsulfinjodid und Quecksilberjodid erhaltenen Producte identisch ist. Die analoge *Methylverbindung* $HgJ_2.JS(CH_3)_3$ wurde durch 24stündiges Erhitzen von Quecksilbersulfid mit Jodmethyl unter Druck auf 70° erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in grofsen, gelben, durchscheinenden, bei 160° schmelzenden Blättern. Die Versuche zeigen, dafs Platomercaptid mit Jodmethyl und Jodäthyl Verbindungen giebt, welche nach Blomstrand (l. c.) aus Platosalzen mit den entsprechenden Alkylsulfiden entstehen, und die man in Parallele mit den Platinammoniakderivaten als Doppelverbindungen auffafst. Quecksilbermercaptid und Quecksilbersulfid vereinigen sich mit Jodalkyl zu Doppelsalzen von Trialkylsulfinjodiden mit Quecksilberjodid. *Wt.*

Ugo Alvisi[2]) berichtete über das *Triäthylsulfinmetaaluminat*. Nach seinen Untersuchungen hört die Einwirkung des Triäthylsulfinhydrates auf metallisches Aluminium auf, wenn für 1 Mol. Sulfinbase 1 Atom Metall in Lösung gegangen ist, es bildet sich dabei also das *Triäthylsulfinmetaaluminat*, $(C_2H_5)_3SAlO_2$. Wie beim Lösen von Aluminium in Natronlauge, entwickelt sich auch bei dieser Reaction Wasserstoff, welcher wahrscheinlich nach den Gleichungen: $(C_2H_5)_3SOH + H_2 = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + H_2O$ und $(C_2H_5)_3SAlO_2 + H_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + Al(OH)_3$ auf die Sulfinverbindung einwirkt, und zwar sowohl auf das noch unangegriffene Triäthylsulfinhydrat, als auch auf das schon gebildete Metaaluminat einwirkt. Die sehr concentrirte Lösung des Metaaluminates zersetzt sich beim Erhitzen vollständig nach der Gleichung $(C_2H_5)_3SAlO_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + Al(OH)_3$. Auch im Vacuum über Chlorcalcium oder Schwefelsäure läfst sich das eine braune, syrupöse, nicht im krystallinischen Zustande zu erhaltende Masse darstellende Triäthylsulfinmetaaluminat nicht ohne völlige Zersetzung eintrocknen; es entweicht auch hier Aethylsulfid und Aethylen unter Hinterlassung von Aluminiumhydroxyd. Dem Verhalten der Sulfinbase gegenüber nascirendem Wasserstoff, sowie auch demjenigen ihres Metaaluminates sowohl beim freiwilligen als auch beim Eindunsten in der Wärme entspricht die Zersetzung

[1]) JB. f. 1889, S. 1330 f. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 302.

der Sulfinbase durch die Wärme, welche nach der Gleichung $(C_2H_5)_3SOH = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$ erfolgt. Diese Zersetzung erklärt, weshalb aus Aethylsulfid und Aethylalkohol kein Triäthylsulfinhydrat erhalten werden kann, während das entsprechende Chlorid oder Bromid bei der Einwirkung von Aethylsulfid auf Chlor- und Bromäthyl resp. Aethylenbromid entsteht. *Wt.*

Die Untersuchung *aliphatischer Sulfosäuren* und speciell der *(1,2)-Aethandisulfosäure* durch Elmer P. Kohler[1]) führte zu folgenden allgemeinen Resultaten: Monosulfosäuren und (1,1)-Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte derselben reagiren leicht mit Phosphorpentachlorid in der Kälte unter Bildung eines normalen Sulfochlorids, welches beim Behandeln mit Wasser wieder in die Säure übergeht. In gleicher Weise reagiren (1,2)-Chlor- resp. Bromsulfosäuren mit Phosphorpentachlorid in der Kälte. Beim Kochen des so erhaltenen Sulfochlorids mit Wasser finden zwei Reactionen statt. Der gröfste Theil des Chlorids wird in die Säure zurückverwandelt, eine geringe Menge aber reagirt so, dafs eine ungesättigte Säure gebildet wird. (1,1)-Disulfosäuren reagiren nicht mit Phosphorpentachlorid in der Kälte; beim Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid bildet sich neben anderen Chlorsubstitutionsproducten hauptsächlich ein (1,1)-Chlorsulfochlorid. So giebt (1,1)Aethandisulfosäure (1,1)-Chloräthansulfochlorid, (2)-Chlor-(1,1)-chloräthansulfochlorid und (1,1)-Dichloräthan. Während die (1,2)-Disulfosäuren mit Phosphorpentachlorid in der Kälte ebenfalls nicht reagiren, liefern sie beim Erhitzen damit ein mit Wasser auf zweierlei Weise reagirendes Disulfochlorid. Die Hauptreaction ist immer die Bildung einer ungesättigten Sulfosäure; durch eine Nebenreaction wird die Säure regenerirt. (1,1)- und (1,2)-Sulfocarbonsäuren reagiren mit Phosphorpentachlorid nur langsam in der Kälte. Das Product ist immer ein Chlorsubstitutionsproduct eines Disulfosäurechlorids. Die Reaction dieses Productes ist complicirt, aber unter den Producten findet sich stets eine ungesättigte Sulfosäure. Es ergiebt sich hieraus, dafs immer, wenn eine ungesättigte Säure, durch Zersetzung eines Chlorids einer gesättigten Säure mit Wasser, gebildet wird, zwei Reactionen neben einander stattfinden, nämlich Regeneration der gesättigten Säure und Bildung einer ungesättigten Säure. Bei der speciellen Untersuchung der (1,2)-Aethandisulfosäure fand Verfasser, dafs dieselbe nur ein Chlorid bildet, welches wahrscheinlich *symmetrisches (1,2)-Aethandisulfochlorid*, $(ClSO_2CH_2)-(CH_2SO_2Cl)$, ist.

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 306.

Dasselbe ist bis 160° beständig und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur nach der Gleichung $C_2H_4(SO_2Cl)_2 = CH_2ClCH_2SO_2Cl + SO_2$. Es reagirt in der Weise, dafs, während in geringer Menge (1,2)-Aethandisulfosäure regenerirt wird, der Hauptsache nach die Bildung des niedrigsten Gliedes der Reihe ungesättigter Sulfosäuren, $CH_2 = CHSO_3H$, einiger Derivate dieser Säure oder eines Derivates von Aethanmonosulfosäure erfolgt. Bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol oder anderer Hydroxylverbindungen auf das Chlorid ist das Hauptproduct Aethylensulfosäure oder eines ihrer Derivate. Mit Ammoniak oder einem substituirten Ammoniak reagirt das Chlorid unter Bildung eines Substitutionsproductes der Aethansulfosäure als Hauptproduct. Bei der Einwirkung endlich von Säureamiden auf das Chlorid erhält man hauptsächlich ein Derivat der (1,2)-Chloräthansulfosäure. Demnach ist also der beste Weg zur Darstellung ungesättigter Sulfosäuren die Zersetzung der Chloride von solchen Polysulfosäuren, die Sulfosäurereste in 1,2-Stellung zu einander haben, mit Wasser. *Wt.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

A. Guillot. Physikalische Eigenschaften der Säuren der Fettreihe [1]). — Verfasser giebt eine monographische Zusammenstellung der verschiedensten physikalischen Eigenschaften der normalen gesättigten Fettsäuren, die zum Theil von ihm an sehr reinen Präparaten neu bestimmt worden sind. Die Bestimmungen beziehen sich auf die thermischen Eigenschaften, Dichte, Löslichkeit in Wasser, Siedepunkt und Schmelzpunkt. Die Resultate werden mit den von anderen Forschern erhaltenen Werthen verglichen. Auch Dampfdichte, Diffusion, Oberflächenspannung und Brechungsvermögen sind berücksichtigt. *Ht.*

A. et P. Buisine. Production d'acides gras volatils, au moyen des eaux de désuintage des laines [2]). — Die Abfallwässer der Wollwäschereien sind nach den Verfassern eine bis jetzt unbenutzte Quelle zur Darstellung flüchtiger Fettsäuren. Durch Gährung derselben bilden sich solche in reichlicher Menge. Nach einer angeführten Analyse waren in einem solchen gegohrenen Wasser in 1 Liter 16 g flüchtige Fettsäuren vorhanden. Sie können durch Zusatz von Schwefelsäure und Destillation mit

---

[1]) Freistehende Publication. Montpellier, G. Firmin et Montane, 1895. 73 S. Ref.: Ann. Phys. Beibl. 20, 22. — [2]) Compt. rend. 125, 777—780.

Wasserdampf abgeschieden und in Form ihrer Aethylester von einander getrennt werden. Ein so erhaltenes Säuregemisch enthielt in 100 Theilen:

Ameisensäure	Spuren	Valeriansäure	4 Thle.
Essigsäure	60 Thle.	Capronsäure	3 „
Propionsäure	25 „	Caprylsäure	Spuren
Buttersäure	5 „	Benzoësäure	3 Thle.

Ht.

Arthur W. Crossley. Note on Wechsler's Methode for the Separation of Fatty Acids [1]). — Wechsler [2]) hat angegeben, daſs sich durch theilweise Neutralisation eines Fettsäuregemisches und nachherige Destillation die höheren Fettsäuren von den niederen gut trennen lassen. Verfasser hat die Methode auf Gemische von je zwei der folgenden Säuren: Essigsäure, Propionsäure, die zwei Buttersäuren, Isovaleriansäure und Hexylsäure geprüft und keine gute Resultate erhalten, so daſs er die genannte Methode nicht empfehlen kann. *Ht.*

Sorel. Sur la distillation des premiers acides de la série grasse [3]). — Mit Hülfe seines früher angegebenen Apparates (JB. f. 1893, S. 75) untersuchte der Verfasser das Verhalten der Gemische von Wasser und der vier niedrigsten Fettsäuren bei der Destillation. Es wurden im Allgemeinen 550 ccm der Mischung destillirt, die ersten 50 ccm, die noch unterhalb der eigentlichen Siedetemperatur übergegangen sein konnten, weggeschüttet, und das weitere Destillat in Portionen von je 50 ccm aufgefangen. Aus der Zusammensetzung der Fractionen lieſs sich dann die jeweilige Zusammensetzung der Flüssigkeit im Destillirkolben und die Zusammensetzung der Dämpfe bestimmen. Die Resultate weichen etwas von den bis dahin bekannten ab: es zeigt sich nämlich, daſs bei wenig concentrirten Gemischen die Concentration des Destillats mit dem Molekulargewicht der in Wasser gelösten Säure zunimmt; bei concentrirten findet das Umgekehrte statt. Bei Propionsäure und Buttersäure zeigt sich dabei die schon an anderen Beispielen bekannte Erscheinung, daſs bei bestimmten Concentrationen unverändert siedende Gemische existiren. Buttersäure in einer Concentration von 24 bis 34 Proc. giebt nur ein Destillat von 18 Proc. *Br.*

R. Zaloziecki. Versuche über Diffusion von Fettsäuren [4]). — Die Verschiedenheit der Diffusionserscheinungen verschiedener

[1]) Chem. Soc. J. 71, 580—584. — [2]) JB. f. 1893, S. 2169. — [3]) Compt. rend. 122, 946—948. — [4]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 220—221, 229—232; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 691, 789.

Fettsäuren ist auf eine verschiedene innere Reibung der Fettsäuremoleküle beim Durchgange durch eine Membran und weiter auf eine verschieden grofse Anziehung von Fettsäuremolekülen zu Alkalimolekülen, im Falle beide in der Lösung durch eine Membran geschieden sind, zurückzuführen. Durch die verschiedene Aeufserung dieser beiden Wirkungen bei der Untersuchung von Fettsäuren verschiedenen Ursprungs ist versucht worden, bei derselben Versuchsanordnung, bei gleichen Apparaten und gleichen Aequivalenten ein in gleichen Zeiten verschieden grofses Mafs der Diffusion festzustellen, das in dem geänderten Volumen der Lösungen zum Ausdruck gebracht werden sollte. Der zu den Versuchen benutzte Apparat besteht aus einem Dialysator, einer längeren engen Glasröhre mit birnförmiger Erweiterung am unteren Ende, welche durch eine Membran von Pergamentpapier oder Ochsenblase abgeschlossen wird. Die Dialysatorröhre ist mit einer Eintheilung versehen. Sie ist mittelst Kork in ein 200 ccm-Pulverglas so eingesetzt, dafs die Membran 2 bis 3 cm vom Boden absteht und bis in die Mitte der darin befindlichen Flüssigkeit eintaucht. In die Röhre kommen die Fettlösungen oder die daraus hergestellten Seifenlösungen, in das Glas wässerige oder alkoholische Kalilauge von ca. 1,5 Normalstärke. Die Versuche ergaben bei alkoholischer Fettsäurelösung und alkoholischer Kalilauge ungünstige Resultate, besser, aber auch nicht befriedigend waren dieselben bei Verwendung von 1 proc. Fettsäurelösung in 90 proc. Alkohol und $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die Versuche führen zu dem Schlufs, dafs die Resultate der Diffusion zwischen Fettsäurelösungen und Alkohol bei Anwendung permeabler Membranen für die Schaffung einer analytischen Methode von nebengeordneter Bedeutung sind. Versuche über Diffusionsverseifung durch halbdurchlässige Membranen werden wahrscheinlich directe Beziehungen zur Verseifungsgeschwindigkeit liefern. *Hf.*

F. Krafft u. A. Strutz[1]) berichteten in Fortsetzung früherer Mittheilungen[2]) *über das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser.* Früher wurde gezeigt, dafs die Natriumsalze der höheren Fettsäuren in wässeriger Lösung oberhalb ganz bestimmter Wärmegrade das Verhalten colloidal gelöster Substanzen besitzen, während die Natriumsalze der ersten Glieder der Fettsäurereihe (Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumcapronat) dagegen hydrolytische Spaltung und bedeutende Erhöhungen der Siedepunkte zeigten; durch dieses Verhalten offenbaren sie sich als Krystalloide. —

---

[1]) Ber. 29, 1328. — [2]) Ber. 28, 2573.

In Alkohol gelöste Seifen zeigen neutrale Reaction und werden somit durch dieses Lösungsmittel nicht zersetzt; Natriumoleat büfst in alkoholischer Lösung den Charakter eines wahren Colloids ein; ansehnliche Siedepunktserhöhungen wurden dabei beobachtet; Wasser ist demnach wenigstens unter gewöhnlichem Druck zur Bildung colloidaler Seifenlösungen ebenso nothwendig als die Seife selbst. Um zu zeigen, dafs die an den Seifenlösungen gemachten Wahrnehmungen allgemeine Gültigkeit haben, wurden Untersuchungen mit solchen Substanzen vorgenommen, deren Base, im Gegensatz zu den Seifen, organisch, während deren Säure anorganisch ist. *Hexadecylaminchlorhydrat*, $C_{16}H_{33}NH_2 . HCl$, durch Reduction des in Alkohol gelösten Palmitonitrils vermittelst Natrium und nachherigem Zusatz von Salzsäure erhalten, zeigte in heifser wässeriger Lösung vollkommen das Verhalten einer Colloidsubstanz. Dagegen ergab die Molekulargewichtsbestimmung der erwähnten Verbindung in siedendem Alkohol den mit dem für $C_{16}H_{33} . NH_2 . HCl$ berechneten Werth nahezu übereinstimmenden Werth 291. Im Gegensatz zum Colloidcharakter der hochmolekularen Aminsalze treten die Anfangsglieder dieser Verbindungen als Krystalloide auf, wie es sich durch Versuche mit Methylaminchlorhydrat ergab. — Den Uebergang von den Seifen und Salmiaken, in denen entweder die Base oder die Säure anorganisch ist, zu einer fast unübersehbaren Reihe colloidähnlicher Substanzen vermittelt das nur aus organischen Componenten zusammengesetzte *Methylammoniumpalmitat*, $C_{16}H_{31}O_2(NH_3 . CH_3)$, welches, wenn es in siedendes Wasser, dessen Temperatur durch ein Normalthermometer genau eingestellt worden ist, eingetragen wird, so verschwindend kleine Siedepunktserhöhungen hervorbringt, wie es bei Colloidsubstanzen der Fall zu sein pflegt. Zur Auffindung colloidartiger aromatischer Substanzen wurden vorläufig Versuche mit Rosanilin, Methylviolett und Methylenblau ausgeführt. Gereinigtes Rosanilinhydrat gab in concentrirten wässerigen Lösungen scheinbare Molekulargewichte, welche den berechneten Werth um beiläufig das Doppelte übertrafen; ähnlich verhielt sich das Methylviolett; noch höhere Werthe, mehr als das Dreifache der berechneten Zahl, wurden für Methylenblau gefunden. *Cr.*

M. H. Fournier. Sur les éthers d'alcools allylés secondaires[1]. — Die Arbeit enthält die Beschreibung folgender Ester: Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure und Benzoësäure mit Aethyl-

[1]) Bull. soc. chim. 15, 884—889.

allylcarbinol; Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure, Salzsäure und Schwefelsäure mit Isopropylallylcarbinol; Essigsäure, Propionsäure, Isovaleriansäure, Benzoësäure, Salzsäure und Schwefelsäure mit Isobutylallylcarbinol. *Hz.*

G. Arends. Der sogenannte obstartige Geruch verschiedener Aethyl- und Amylverbindungen [1]). — Verfasser betont, dafs in wissenschaftlichen Werken gewisse althergebrachte Bezeichnungen und Ansichten kritiklos wiedergegeben werden, und sucht diese seine Behauptung durch die falschen oder nicht genügend zutreffenden Angaben über den Geruch gewisser, als Essenzen verwendeter Aethyl- und Amylester zu belegen. Verfasser beschreibt in dieser Hinsicht die eigenartigen Gerüche, sowie die Verwerthung der Aethylester der Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, sowie der Amylester der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, indem er hierbei die älteren Angaben corrigirt. *Tr.*

M. Nicloux. Dosage des petites quantités d'alcool méthylique, d'aldehyde formique, d'acide formique [2]). — Verfasser konnte noch $^1/_{500}$ bis $^1/_{3000}$ Thl. Alkohol nachweisen durch die Reductionswirkung auf Kaliumbichromat bei Gegenwart von Schwefelsäure. Diese Reduction bewirken auch andere reducirende oder leicht oxydirbare Körper, so dafs die Methode auch zur Bestimmung von Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure verwandt werden kann. Allerdings läfst die Methode sich nur da anwenden, wo einer dieser Körper für sich vorhanden ist, da sonstige organische Substanzen ebenfalls der Oxydation unterliegen. Bei der Ausführung wird die Bichromatlösung auf die zu bestimmende Substanz eingestellt und dann die zu untersuchenden Flüssigkeiten titrirt. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend, ihre Anwendung aber aus den oben angeführten Gründen eine beschränkte. *Mr.*

Dorothy Marshall. Sur la chaleur de vaporisation de l'acide formique [3]). — Nach der Methode von Ramsay und Marshall erhält die Verfasserin die Verdampfungswärme der Ameisensäure 120,36, welche mit dem Werth von Favre und Silbermann 120,7 und dem aus der Formel von Raoult berechneten 120,9 gut stimmt. Als Vergleichsflüssigkeit dient Benzol. *v. Lb.*

G. M. Richardson and P. Allaire. The specific gravities of water solutions of formic acid [4]). — Verfasser geben eine Tabelle

---

[1]) Pharm. Zeitg. 41, 159. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 839—840. — [3]) Compt. rend. 122, 1333—1335. — [4]) Amer. Chem. J. 19, 149—151.

für die specifischen Gewichte von wässerigen Ameisensäurelösungen. Die reine Säure wird erhalten durch Behandeln von reinem krystallisirtem Bleiformiat mit Schwefelwasserstoff und Destilliren der so erhaltenen Säure über Bleiformiat. Der Gehalt an Ameisensäure wird durch Titration mit Alkali, mit Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. Die Dichte ist bei 20° gemessen (Wasser von 4° = 1). Aus der Tabelle von 71 Bestimmungen in Intervallen von 1 Proc. rührt folgender Auszug:

Gewichts-Proc. der Ameisensäure in der Mischung	Dichte	Contraction bei 100 ccm der Mischung
10,00	1,0274	0,78
20,00	1,0489	1,23
30,00	1,0730	1,60
40,00	1,0964	1,81
50,00	1,1208	2,02
60,00	1,1425	1,90
70,00	1,1656	1,83
80,00	1,1861	1,45
90,90	1,2045	0,82

Op.

Ugo Zanninowich Tessarin. Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure [1]. — Verfasser fand bei seinen Versuchen, dafs sich die Lösungen von Salzen in Ameisensäure stark dissociiren, was bei der hohen Dielektricitätsconstante der Säure zu erwarten war. Dagegen werden Säuren gar nicht dissociirt, auch solche nicht, die in Wasser vollkommen dissociirt werden. Verfasser ist sogar der Ansicht, dafs den Säuren in diesem Lösungsmittel ein höheres Molekulargewicht zukommt. *Mr.*

Vladimír Novák. Specifische elektrische Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte von Lösungen von Wasser in Ameisensäure [2]. — Wenig Wasser haltende Ameisensäure zeigt äufserst einfache Veränderungen ihrer specifischen Leitfähigkeit und ihres Gefrierpunktes. Verfasser arbeitete einige dieses ergebende Versuche W. C. D. Wetham's aus und bediente sich dabei einer bei 7,76° gefrierenden, von ihm nach Saposchnikoff gereinigten Ameisensäure. Die Gefrierpunktsbestimmung erfolgte nach Beckmann,

[1] Gazz. chim. ital. 26, I, 311—323; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 74. — [2] Phil. Mag. 44, 9—20.

die der Leitfähigkeit nach Kohlrausch mit besonderem Mefsgefäfs (auf Grund absolut constanter Distanz und leichter Reinigung der Elektroden desselben, sowie geringer Füllung). Ein sehr scharfes Tonminimum lag bei einigen 100 Ohm. Jede Lösung wurde durch Auswägen, und zwar stets von der reinen Säure ausgehend, bereitet, deren bekannte Veränderlichkeit (speciell gegen Platinelektroden) mit der Concentration wuchs und vom Verfasser durch Leitfähigkeitsmessungen studirt wurde. Aus 19 untersuchten Lösungen seien folgende herausgegriffen:

p = Proc. Wasser . .	0,58	0,80	0,98	2,03	3,00	4,14	5,82
m = g-Mol. (Mole) Wasser pro Liter Säure	0,396	0,526	0,670	1,405	2,102	2,932	4,198
Gefrierpunkt = t_g . .	7,69	7,29	7,00	5,41	3,87	2,21	$-0{,}40^0$
$c \times 10^{-9}$ = Leitfähigkeit bei t_g in Quecks.-E. bei 0^0	10,89	14,00	16,57	27,50	37,88	49,54	67,39
	(μ = 27,49)	(25,63)	(24,73)	(19,57)	(18,02)	(16,90)	(16,05)

Für jede Lösung war c aus einer Reihe, bei höheren Temperaturen ausgeführten Bestimmungen abgeleitet. Aus 14 Lösungen ergab sich $c = 64{,}77 - 6{,}937\, t_g$ (I). Bei der Extrapolation der (I) entsprechenden Geraden für die drei ersten Lösungen fand sich *c für reine Ameisensäure zu $1{,}5 \times 10^{-9}$ (oder die molekulare Leitfähigkeit μ zu 32×10^{-9}) bei $8{,}52^0$* (t_g nach Raoult, zu welchem auch Extrapolation der Geraden nach (I) zweifellos führte). Die Zunahme von c mit der Temperatur betrug (in Procent pro 1^0) 0,020 und war bis zu 6 Proc. Gehalt praktisch dieselbe. Auch zeigten sich gültig: $t_g = 8{,}52 - 1{,}537\, p$ (II) und $c = 6{,}10 - 10{,}546\, p$ (III) (letzteres wahrscheinlich von $p = 0{,}80$ abwärts eine Curve) und zwar innerhalb eben genannter Grenzen. *D. h. bei Zufügung einer kleinen Wassermenge zu Ameisensäure sind Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsänderung jener Menge proportional.* (Auch näherte sich, bei μ-Werthen als Ordinaten, m-Werthen als Abscissen, die Curve für m zwischen 1 bis 5 circa der Richtung einer Parallele zur Abscissenaxe.) Mit den von Saposchnikoff erhaltenen Werthen von c für reine Ameisensäure zeigte sich sehr gute Uebereinstimmung. Die bekannte van 't Hoff'sche Beziehung zwischen Gefrierdepression δT und Schmelzwärme λ, sowie specifisches Gewicht s

$$\left(\delta T = \frac{0{,}001\,976\, T^2 . m}{\lambda . s}\right)$$

bestätigt sich, wie zu erwarten, für verdünnte Lösungen. Für *p* läfst sich auch

$$\frac{1801\,m}{1223 + 18{,}01\,m}$$

setzen. *Sch.*

P. C. Freer u. P. L. Sherman jun. Ueber die Constitution einiger Derivate der Ameisensäure[1]). — Für den aldehydischen Charakter der Ameisensäure spricht die Leichtigkeit, mit der sie oxydirt wird, einen weiteren Beweis fand v. Pechmann in dem Verhalten des Formylphenylhydrazins, indem er annahm, dafs bei der Einwirkung von Ameisenester und Phenylhydrazin, die zum Formazylwasserstoff führt, sich das Formylphenylhydrazin als intermediäres Product bildet: $C_6H_5NHNH.CHO + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH.NH.CH:N.NHC_6H_5 + H_2O$. Diese Annahme ist aber unwahrscheinlich, da nach den Versuchen der Verfasser Formylphenylhydrazin selbst bei Gegenwart von Chlorzink nicht mit Phenylhydrazin reagirt, ebenso bildet freie Ameisensäure keinen Formazylwasserstoff. Auch ist die Annahme von Kleeberg und Comstock, dafs das Silbersalz des Formanilids dem Methylisoformanilid, $C_6H_5N:CHOCH_3$, das aus ihm mit Methyljodid entsteht, gleich constituirt sei, sehr gewagt, indem das Formylphenylhydrazinnatriumsalz, je nach den Bedingungen, mit Jodäthyl verschieden reagirt. In ätherischer Lösung wird *Aethylformylphenylhydrazin* vom Schmelzp. 106° in Rhomboëdern erhalten, das gegen Verseifungsmittel, sowie gegen Jodäthyl und Natriumäthyl beständig ist und bei der Reduction Anilin und Aethylanilin giebt, demnach der Formel $C_6H_5NH.N.(C_2H_5).CHO$ entspricht. Mit Alkohol als Lösungsmittel wird dagegen ein bei 78 bis 79° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Isomeres erhalten, das bei der Reduction *Aethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N.(C_2H_5).NH_2$, und Aethylanilin liefert und daher die Constitution $C_6H_5N.(C_2H_5)NH.CHO$ besitzt. Diese Verbindung giebt bei weiterer Aethylirung das *Diäthylformylphenylhydrazin* als Oel vom Siedep. $K_5 = 139$ bis 140°, das durch Natrium und Amylalkohol in Aethylamin und Aethylanilin gespalten wird. Aus diesen Reactionen geht mit Sicherheit nur so viel hervor, dafs das Natrium nicht an Sauerstoff gebunden ist, dagegen bleibt die Frage, an welches Stickstoffatom Natrium tritt, noch offen. Acetanhydrid und Formylphenylhydrazin geben einen nicht krystallisirbaren Syrup, der bei

[1]) Amer. Chem. J. 18, 562—584.

der Zersetzung Acetylphenylhydrazin und Phenylisonitril liefert, eine Hydroxylgruppe ist demnach nicht vorhanden. *Mr.*

M. Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung von Formiaten. D. R.-P. Nr. 86 419 vom 29. Nov. 1894. — Kohlenoxydgas wird über erhitztes Aetzalkali oder Erdalkali unter Ueberdruck von mindestens 1 Atm. geleitet, wobei sich in guter Ausbeute *Formiate* bilden. *Sd.*

K. von der Linde. Herstellung reiner Essigsäure. D. R.-P. Nr. 92 418 [1]). — Die durch Säuren veranlafsten Umlagerungen des essigsauren Kalks, sowie Bildung von schwefliger Säure und Uebergehen empyreumatischer Stoffe finden nicht statt, wenn bei der Destillation der Essigsäure niedere Temperaturen innegehalten werden. Die Verwendung eines möglichst vollständigen Vacuums ist hierzu erforderlich. *Ht.*

M. Klar. Die moderne Holzdestillation zum Zwecke der Gewinnung und Reindarstellung von Essigsäure, Holzgeist und Aceton [2]). — Diese Abhandlung entwirft ein anschauliches Bild der Holzverkohlungsindustrie, die dem Handel folgende Rohproducte zuführt: 1. Holzkohle; 2. Holzessigproducte, und zwar a) roher Holzessig, 10 Proc. Essigsäure, b) rectificirter Holzessig, 8 Proc. Essigsäure, c) brauner Holzkalk mit 68 Proc. Calciumacetat, d) grauer Holzkalk mit 80 bis 82 Proc. Calciumacetat, e) Rohholzgeist 80° Tralles; 3. Holztheerproducte (Holztheerpech, leichte und schwere Theeröle, Paraffin, Kreosot und Guajacol). Diese Rohproducte des Handels werden meist in besonderen Etablissements weiter verarbeitet. Zur Reindarstellung der Essigsäure müssen aus dem grauen Holzkalk neben gewissen Mengen von Theerresten die Essigsäurehomologen, wie Ameisensäure und speciell Propion- und Buttersäure, entfernt werden. Dies wird entweder erreicht durch Ueberführung des Holzessigs in das Natriumsalz und Zerstören der höheren Fettsäuren durch Schmelzung des Natriumsalzes, das beständiger ist als das propion- und buttersaure Natron. Oder es wird durch starke Mineralsäuren die Essigsäure freigemacht und in Colonnenapparaten der fractionirten Destillation unterworfen. Die aus dem braunen Holzkalk gewonnene Rohsäure liefert zum Unterschiede von der vorigen bei der Rectification nur geringe Antheile hochprocentiger Waare, dagegen grofse Fractionen von niederprocentiger technischer Säure. Der Rohholzgeist enthält bis 20 Proc. Aceton. Er wird in Colonnenapparaten unter Zusatz von Kalkmilch der fractionirten Destillation unter-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 390. — [2]) Chem. Ind. 20, 152, 176, 191, 219.

worfen. In den Vorlauf geht die Hauptmenge des vorhandenen Acetons. Die Hauptfraction zeigt 99 bis 99,5° Tralles. Zur Darstellung des Denaturirungsholzgeistes werden die stark acetonhaltigen Vorlaufrohre, ebenso ein Theil der einen gröfseren Procentsatz Aceton aufweisenden höherprocentigen Fractionen und gewisse Mengen schwächerer Partien gemischt und zur Entfärbung aus einer einfachen Destillirblase rectificirt. Aceton wird nach der zur Bildung von Ketonen ganz allgemein gültigen Reaction durch trockene Destillation des holzessigsauren Kalkes (mit 80 bis 82 Proc. Calciumacetat) industriell gewonnen. Das Rohaceton wird zur Reindarstellung mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch versetzt und einige Zeit der reinigenden Wirkung dieses Zusatzes überlassen. Das abgeklärte entsäuerte Rohaceton wird nach weiterer Verdünnung der Destillation unterworfen, wodurch ein reines Product von 99 bis 99,5° Proc. Tralles erhalten wird. *Op.*

E. Barillot. Sur le rendement des diverses espèces de bois en carbon, alcool methylique et acide acetique[1]). — Verfasser hat versucht, die Ausbeute an Kohle, Holzgeist und Essigsäure aus verschiedenen Holzarten in rationeller Weise zu bestimmen. Die Versuche wurden in kleinen Verkohlungsretorten mit ca. $^1/_2$ cbm des Rohmateriales ausgeführt. Die durch Titration bestimmte Säure wurde als Essigsäure berechnet. Die erhaltenen Mengen, auf 100 kg bezogen, schwankten (abgesehen von den mit Sägespänen angestellten Versuchen) für:

Essigsäure	zwischen	6,24	und 3,75 kg
Holzgeist	„	2,15	„ 1,37 Liter
Kohle	„	25	„ 20,62 kg

Die beste Ausbeute an Essigsäure gab dicke Weifsbuche (gespalten) und an Holzessig ein Gemisch aus Eichenrinde, Weifsbuche und Buche zu je ein Drittel. Zur Gewinnung der Maximalausbeute mufs sehr langsam und regelmäfsig destillirt werden. *Ht.*

Bertram Blount. Zur Bestimmung von Essigsäure bei Gegenwart anorganischer Salze[2]). — Bei Abwesenheit von Salpetersäure kann man die Löslichkeit des Natriumacetats in Alkohol zur Trennung der Essigsäure von anorganischen Salzen benutzen. Hat man z. B. Magnesia, Magnesiumchlorid und Bleiacetat als Gemisch, so destillirt man mit überschüssiger Schwefelsäure ab, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Das Destillat dampft man stark ein und filtrirt nach dem Versetzen mit absolutem Alkohol ab. Das Filtrat wird nach Einleiten von

[1]) Compt. rend. 122, 469—471. — [2]) Analyst 22, 309—310; Chem. Centr. 69, I, 273.

Kohlensäure zur Trockne verdampft. Das restirende Natriumacetat destillirt man nochmals mit Schwefelsäure und fängt in Barytwasser auf. Das Baryumacetat kommt dann zur Wägung. *Mr.*

J. H. J. Athenstädt in Bremen. Verfahren zur Darstellung leicht löslicher, haltbarer Doppelverbindungen der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien. D. R.-P. Nr. 94851 [1]). — Eine etwa 25 proc. Lösung eines basischen Thonerdeacetats der Formel $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_4$ wird mit einer gleichwerthigen Lösung eines Alkaliacetats zusammengebracht. Das entstandene *Doppelsalz* $Al_2Na(OH)_2(C_2H_3O_2)_5$ krystallisirt gut. und ist selbst in verdünnter Lösung unbegrenzt haltbar. *Sd.*

Adolf Schmidt. Verfahren zur Darstellung von neutralen Blei-, Kupfer- und dergleichen -acetaten unter Verwendung von comprimirtem Sauerstoff [2]). — Die beiden Phasen in dem Verfahren, nämlich die Oxydation des Metalles durch comprimirten Sauerstoff und das Auflösen des Oxyds in Essigsäure werden in zwei mit einander in Verbindung stehenden Kammern ausgeführt. Beide Kammern sind mit Metallabfällen beschickt, die abwechselnd der Einwirkung des Sauerstoffs und der Essigsäure ausgesetzt werden. *Ht.*

Julius Tafel. Ueber die sogenannte „indirecte Esterbildung [3])“. — E. Petersen [4]) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die beschleunigende Wirkung der Salzsäure bei der Esterbildung aus organischen Säuren und Methylalkohol darauf beruhe, dafs sich die Salzsäure zunächst zu Chlormethyl umsetzt, welches dann mit der organischen Säure unter Bildung eines Esters und Regenerirung von Salzsäure reagirt. Petersen nannte daher diese Art von Esterbildung die indirecte. Um diese Ansicht zu prüfen, hat der Verfasser zunächst festgestellt, dafs eine frisch bereitete Lösung von Salzsäure in Methylalkohol, wie sie Petersen bei seinen Esterificirungsversuchen anwandte, überhaupt kein Chlormethyl enthält. Ferner wurden vergleichende Esterificirungsversuche mit einer 0,1 norm. methylalkoholischen Essigsäure vorgenommen. Eine Probe wurde 30 Minuten lang für sich auf dem Wasserbade erhitzt. Eine zweite, reines Chlormethyl, und eine dritte, die äquivalente Menge Salzsäure enthaltende wurden ebenso behandelt. In der ersten Probe waren nach dieser Zeit 0,25 Proc., in der zweiten 0,75 Proc. und in der dritten (salzsäurehaltigen) 97,1 Proc. der Essigsäure verestert. Demnach ist nicht das Chlor-

---

[1]) Patentbl. 18, 833. — [2]) Daselbst, S. 849; D. R.-P. Nr. 94497. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 592. — [4]) Daselbst 16, 385.

methyl, sondern die freie Salzsäure das beschleunigende Agens bei der Esterificirung. Dafs der Zusatz von Chlormethyl doch eine kleine Beschleunigung hervorbringt, dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs sich bei der erhöhten Temperatur ein kleiner Theil des Chlormethyls mit Methylalkohol zu Methyläther und Salzsäure umsetzt und letztere beschleunigend wirkt. — Versuche mit wasserhaltigem Chlormethyl ergaben, dafs sich dasselbe beim Erhitzen auf 100° langsam in Salzsäure und Methylalkohol zersetzt und entsprechend dem gröfseren Salzsäuregehalt Essigsäure und Methylalkohol immer schneller in Ester verwandeln kann. Umgekehrt wirken Lösungen von Salzsäure in Methylalkohol immer weniger beschleunigend auf die Esterbildung, je länger sie erhitzt waren, also je mehr Chlormethyl sie enthielten. — Demnach ist Petersen's Theorie der indirecten Esterbildung durch Chlormethyl unrichtig, die Beschleunigung erfolgt vielmehr durch die katalytische Wirkung der Salzsäure. *H. G.*

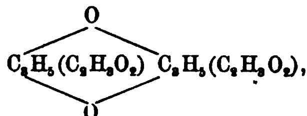
B. Kuriloff. Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Methylalkohol und Essigsäureäthylester [1]). — Gemische, in denen neben freier Essigsäure Alkohol und Essigäther zu bestimmen waren, wurden folgendermafsen analysirt. Von der auf bestimmtes Volumen gebrachten wässerigen Lösung wurde ein Theil direct mit Barytwasser titrirt, ein zweiter mit Barytwasser in der Druckflasche verseift und zurücktitrirt. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen resultirt der Essigester. Eine dritte Partie wurde mit Bichromat und Schwefelsäure in der Druckflasche mehrere Stunden lang erhitzt und der Ueberschufs des Bichromats jodometrisch bestimmt. Es wird hierbei sowohl Alkohol, als auch Ester zu Essigsäure oxydirt. Unter Berücksichtigung des Resultates der Esterbestimmung berechnet sich der Alkoholgehalt. Für die Ausführung der Oxydation werden ausführliche Vorschriften gegeben. *Bl.*

A. C. Geitel. Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf Glycerin [2]). — Nach Berthelot (Chim. org. syn. 2, 97 bis 98) und Seelig (JB. f. 1891, S. 1328) entsteht beim Erhitzen von Glycerin und Essigsäure Mono- und Diacetin. Der Verfasser dagegen erhielt nach mehrstündigem Erhitzen neben einander Mono-, Di- und Triacetin, besonders wenn während dieser Zeit mehrere Male Wasser und Essigsäure von dem Reactionsproduct abdestillirt und durch frischen Eisessig ersetzt wurden. In kleinen Mengen entstanden auch Monoacetyldiglycerin und Triacetyldiglycerin. Die verschiedenen Producte wurden durch ihre Aetherzahlen und ihr

---

[1]) Ber. 30, 741—743. — [2]) J. pr. Chem. 55, 417—429.

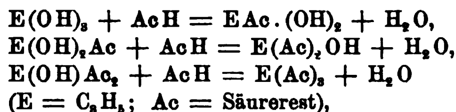
molekulares Lösungsvolumen charakterisirt. Die Trennung geschah durch die verschiedene Löslichkeit in Aether, Benzol und Wasser. Das Triacetin, $CH_2(OCOCH_3).CH(OCOCH_3).CH_2(OCOCH_3)$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser nur wenig, in Petroläther fast unlöslich ist. Das specifische Gewicht ist 1,1605 (bei 15°), Siedep. 172 bis 172,5° bei 14 mm Druck; molekulares Lösungsvolumen $v_m = 180,3$. — Diacetin, $C_3H_5(OH)(OCOCH_3)_2$, bildet ebenfalls eine farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol; spec. Gew. 1,1769 (bei 15°), Siedep. 175 bis 176° bei 40 mm Druck, molekulares Lösungsvolumen $v_m = 142,4$ ccm berechnet, 141,7 ccm gefunden. — Monacetin, $C_3H_5(OH)_2(OCOCH_3)$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol; spec. Gew. = 1,2212 (bei 15°). — Monacetyldiglycerin, $C_3H_5(OH)_2.O.C_3H_5(C_2H_3O_2)OH$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether; spec. Gew. = 1,2323 (bei 15°), molekulares Lösungsvolumen $v_m = 162,7$ ccm gefunden, 160 ccm berechnet. Diacetyldiglycid:



entsteht bei der Destillation des Monacetins bei 40 mm Druck; spec. Gew. 1,2025 (bei 15°). — Triacetyldiglycerin, $C_3H_5(OCOCH_3)_2.O.C_3H_5(OCOCH_3)OH$, farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 1,1912; Siedep. 178 bis 179° bei 40 mm Druck, molekulares Lösungsvolumen $v_m = 232,0$ ccm. *Bru.*

A. C. Geitel. Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren resp. Wasser[1]. — Da sich die bei der Einwirkung von Essigsäure und Glycerin bildenden Producte (s. vor. Ref.) nicht quantitativ trennen lassen, die Reaction sich also auf diese Weise nicht quantitativ verfolgen läfst, so wurde durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine Aufklärung der Verhältnisse zu erreichen gesucht. Zu diesem Zwecke mufste die Zahl der Molekülgattungen, die sich an der Reaction betheiligen, bestimmt werden. Wenn auch das gleichzeitige Auftreten aller drei Acetine schon deutlich eine stufenweise Acetylirung durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

[1]) J. pr. Chem. 55, 429—456.



$$E(OH)_3 + AcH = EAc.(OH)_2 + H_2O,$$
$$E(OH)_2Ac + AcH = E(Ac)_2OH + H_2O,$$
$$E(OH)Ac_2 + AcH = E(Ac)_3 + H_2O$$
$$(E = C_3H_5;\ Ac = \text{Säurerest}),$$

d. h. also eine bimolekulare Reaction vermuthen läfst, so war doch ein directer Beweis zu erbringen. Es wurde deshalb statt der unvollständigen Reaction die Zersetzung der Triacetine durch Wasser bezw. durch $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure studirt. — Bei der Spaltung der Fette bilden sich stets alle Glyceride neben Glycerin, hierbei nimmt die Concentration der Triglyceride stetig ab, die des Glycerins stetig zu. Das Ranzigwerden der Fette und fetten Oele ist nach Spaeth (Zeitschr. anal. Chem. 35, 471) ein Oxydationsprocefs, der Verfasser dagegen ist der Ansicht, dafs man es hierbei mit einer Spaltung der Triglyceride durch Wasser, begleitet von Oxydationserscheinungen, zu thun hat. *Bru.*

D. M. Lichty. On the esterification of halogensubstituted acetic acids. II [1]). — Die Esterificirungsgeschwindigkeit der Mono-, Di- und Trichloressigsäure wurde — um einer Zersetzung der Säuren bei höherer Temperatur vorzubeugen — bei 80° gemessen. In ein Rohr wurde die Säure, der in ein Glasröhrchen eingeschmolzene Alkohol und ein Glasstab hineingebracht, das Ganze durch längeres Stehen im Bade vorgewärmt und dann das Röhrchen mit dem Alkohol zertrümmert. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit (die Messungen geschahen im Allgemeinen — ebenfalls aus Rücksicht auf die Zersetzung der Säuren — in kurzen Intervallen) wurde das Rohr auf 15° abgekühlt und die weitere Esterification gehemmt. Aus den gefundenen Zahlen seien folgende mitgetheilt:

Zeit	Procente d. gebild. Aethylesters bei		
	Monochlor-essigsäure	Dichlor-essigsäure	Trichlor-essigsäure
1 Minute	1,78	4,56	9,99
10 Minuten	13,38	28,08	36,45 (11 Minuten)
30 „	28,63	47,94	53,02
1 Stunde	41,89	56,49	59,39
5 Stunden	62,65	64,95	70,08 (6 Stunden)
10 „	67,13	66,84	72,23
Grenzwerthe	68,65	71,22	74,00

Geschwindigkeitsconstanten wurden nicht ausgerechnet. *Br.*

[1]) Amer. Chem. J. 18, 590—600.

Paul Rivals. Ueber die elektrolytische Leitfähigkeit der Trichloressigsäure[1]). — 1. Nach der Bouty'schen Methode hat der Autor die molekulare Leitfähigkeit der *Trichloressigsäure* (bezogen auf μ_{32} KCl $= 107,2 \times 10^{-7}$ und Quecksilber bei 0°) zwischen $v = 1$ und $v = 128$ bei 16° gemessen. Am einfachsten liefs sich μ als lineare Function von $\frac{1}{\sqrt{v}}$ durch

$$\mu = 331,7 \times 10^{-7} \left(\frac{1 - 0,463}{\sqrt{v}}\right)$$

ausdrücken, welche Gleichung bei Annahme von $\mu_\infty = 331,7 \times 10^{-7}$ und Einführung des Bruchtheiles dissociirter Säure, $m = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, übergeht in

$$m = \frac{1 - 0,463}{\sqrt{v}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(I)}$$

2. Die vom Autor früher bestimmte Verdünnungswärme der Trichloressigsäure[2]) $= Q$ ergab analog

$$Q = 3,38 \text{ Cal.} \left(\frac{1 - 4}{7\sqrt{v}}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(II)}$$

zwischen v-Werthen von 1 bis 8, so dafs gemäfs (I) und (II) *die Verdünnungswärme der Säure sich proportional dem dissociirten Bruchtheil derselben ändert.* Ebenso folgt aus (I) und (II)

$$\frac{\Delta Q}{\Delta m} = 4,17,$$

d. h. *die molekulare elektrolytische Dissociationswärme der Trichloressigsäure ist + 4,17 Cal.* 3. Für die Neutralisationswärme N ergiebt die Formel $N = 13,52$ Cal. $+ (1 - m) d$[3]), in welcher d = Dissociationswärme (4,17 Cal.) für $m = 0,682$ ($v = 2$) und 0,785 ($v = 4$) *N zu 14,84 und 14,41 Cal.*, während durch directe Neutralisation von Trichloressigsäure ($v = 2$ und 5) mit Kalilauge ($v = 2$) *N zu 14,75 und 14,25 Cal.* erhalten wurde. Diese Uebereinstimmung der Resultate zweier thermochemischer Methoden (2) und (3) und einer elektrolytischen (1) ist unabhängig von jeder Theorie. *Sch.*

K. Elbs u. K. Kratz. Ueber die Elektrolyse der Trichlor-

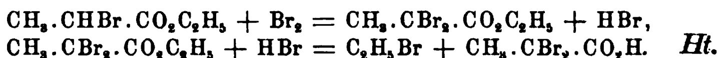
---

[1]) Compt. rend. 125, 574—576. — [2]) Daselbst 123, 240; JB. f. 1896, S. 701. — [3]) Ostwald, Lehrb., 2. Aufl., Thermochem., S. 203.

essigsäure [1]). — Bei der Elektrolyse des trichloressigsauren Natriums entsteht nach früheren Beobachtungen von Elbs nicht Hexachloräthan, sondern ein anderer Körper, der damals nicht mit voller Sicherheit identificirt werden konnte. Es wird jetzt gezeigt, dafs diese Substanz unzweifelhaft Trichloressigsäuretrichlormethyläther ist. *Bs.*

Rudolph L. Steinlen. Sur quelques éthers monochlor- et monobromacétiques [2]). — Verfasser hat durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der genannten Säuren mit den betreffenden Alkoholen auf dem Wasserbade in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure einige neue Ester dieser Säuren dargestellt. *Isopropylmonochloracetat* ist flüssig, unlöslich in Wasser und siedet bei 149 bis 150°. *Isobutylmonochloracetat* ist gleichfalls eine Flüssigkeit und siedet bei 170°. Auch sämmtliche untersuchte Ester der Monobromessigsäure sind in Wasser unlösliche Oele. *Propylmonobromacetat* siedet bei 178°, *Isopropylmonobromacetat* bei 165,5° und *Isobutylmonobromacetat* bei 188°. Das specifische Gewicht (d_4^{15}) der Ester in angeführter Reihe beträgt: 1,0944; 1,0675; 1,4166; 1,399; 1,3269. Wie aus einer Zusammenstellung der Siedepunkte sämmtlicher bekannter Monochlor- und Monobromalkylester hervorgeht, erhöht der Ersatz von Chlor durch Brom in den analogen Estern den Siedepunkt regelmäfsig um 16 bis 18°. *Ht.*

Boleslas Epstein. Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Aethylacetat [3]). — Bei Wiederholung der Versuche von Crafts hat Verf. beim Erhitzen von Aethylacetat mit Brom eine reichliche Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung von Bromäthyl und Bromessigsäure constatirt. Beim Erhitzen von 1 Mol. Monobrompropionsäureester mit 1 Mol. Brom auf 180 bis 200° bildete sich neben Bromwasserstoff Bromäthyl, Dibrompropionsäureester und Dibrompropionsäure. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



$$CH_3.CHBr.CO_2C_2H_5 + Br_2 = CH_3.CBr_2.CO_2C_2H_5 + HBr,$$
$$CH_3.CBr_2.CO_2C_2H_5 + HBr = C_2H_5Br + CH_3.CBr_2.CO_2H.$$ *Ht.*

Rudolf Hutzler u. Victor Meyer. Untersuchungen über die Frage der Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure [4]). — Erlenmeyer [5]) hat im Jahre 1876 über eine angebliche Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure berichtet. Eine zu-

---

[1]) J. pr. Chem. 55, 502—505. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 101—108. — [3]) Compt. rend. 124, 688—689. — [4]) Ber. 30, 2519—2529. — [5]) JB. f. 1876, S. 530.

geschmolzene Röhre, welche eine gesättigte Lösung von Calciumbutyrat enthielt, zeigte nach zehn Jahren die auffallende Erscheinung der Abscheidung des Salzes in der Hitze nicht mehr. Durch Krystallisation erhielt er daraus ein Salz, dessen Krystallwassergehalt auf das Isobutyrat stimmte und berechnete, dafs $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ des normalen buttersauren Salzes in isobuttersaures Salz übergegangen war. Die Verfasser haben diese Frage, auf Vorschlag der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896, eingehend untersucht. Statt die Lösung des Salzes zehn Jahre stehen zu lassen, haben sie dieselbe während sechs Monaten auf 100° erhitzt. Die Lösung war dann in der Hitze vollkommen klar. Dieselbe Erscheinung, welche Erlenmeyer beobachtete, war also eingetreten. Es liefs sich aber kein Isobutyrat in der Lösung durch Krystallisation abscheiden. Besondere Versuche mit künstlichen Mischungen von 9 Thln. normalem und 1 Thl. isobuttersaurem Calcium ergaben, dafs eine Trennung der Salze durch fractionirte Krystallisation überhaupt nicht möglich ist. Der einzige Versuch Erlenmeyer's, in der Lösung Isobuttersäure nachzuweisen, kann also nicht beweisend sein. In dem Gemisch läfst sich aber die Isobuttersäure leicht nachweisen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie liefert nämlich hierbei die leicht charakterisirbare Acetonsäure (Schmelzp. 78,5°), während die normale Buttersäure vollständig in Kohlensäure und geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren verwandelt wird. Die erhitzten Lösungen lieferten nun nach Eindampfen und Oxydation keine Acetonsäure, woraus hervorgeht, dafs *keine* Umlagerung von Buttersäure in Isobuttersäure stattgefunden hatte. Die Ursache der anfangs erwähnten Erscheinung, das Ausbleiben der Salzabscheidung in der Hitze, liegt lediglich in der Wirkung der Lösung auf das Glas, indem eine gewisse Menge Calciumsilicat und Kaliumbutyrat entsteht. *Ht.*

Emil Erlenmeyer sen. Bemerkungen zu der Abhandlung von Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage nach der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure[1]). — Die Untersuchungen von Hutzler und V. Meyer liefsen wahrscheinlich erscheinen, dafs der Befund Erlenmeyer's in Bezug auf die Umwandlung der normalen Buttersäure in Isobuttersäure durch eine Täuschung veranlafst wurde. Erlenmeyer will jetzt nicht bestimmt behaupten, dafs eine Umwandlung stattgefunden hatte. Er will nur in der vorliegenden Abhandlung durch eine kritische Besprechung der Versuche

[1]) Ber. 30, 2956—2963.

Hutzler's und Meyer's zeigen, dafs die Resultate derselben keineswegs einwandfrei sind. Die experimentelle Beweisführung der Verfasser reicht seiner Meinung nach nicht hin, die Unmöglichkeit der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure zu begründen. Analoge Vorgänge sind die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, von Pinakon in Pinakolin u. s. w. *Ht.*

L. W. Pisarjevsky. Thermochemische Untersuchungen einiger organischer Säuren [1]). — Von der Absicht ausgehend, den Einflufs des Substituenten auf das Säurehydroxyl in verschiedenen organischen Säuren festzustellen, untersuchte der Verfasser vorläufig (die Untersuchungen sollen noch ausgedehnt werden) die Neutralisationswärmen (mit Kaliumhydroxyd) für folgende Säuren: Crotonsäure (+ 13,397 cal.), β-Methylglycidsäure (+ 13,860 cal.), Chlorisobuttersäure (+ 14,318 cal.). *Br.*

A. Pospjechoff. Die Einwirkung einer Mischung von Zink und α-Brompropionsäureester auf Isobutylaldehyd [2]). — Das molekulare Gemisch von Zink, Brompropionsäureester und Isobutylaldehyd lieferte nach zehntägigem Stehen den α-Methyl-β-isopropyläthylenmilchsäureester, aus welchem durch Verseifung die freie Säure in einer Ausbeute von 41 Proc. erhalten wurde. Sie giebt ein in Warzen krystallisirendes Calcium- und ein in Wasser schwer lösliches Bleisalz. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht das bei 50 bis 51° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Heptolacton und dann die α-Methyl-β-isopropylacrylsäure. Letztere ist eine flüchtige, in Wasser wenig lösliche, syrupöse Flüssigkeit, die nur langsam Brom absorbirt; ihr Calciumsalz ist körnig. *Br.*

Ph. A. Guye et J. Guerchgorine. Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs isomères [3]). — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen haben Verfasser eine vergleichende Untersuchung über das Drehungsvermögen der Ester der normalen und Isovaleriansäure mit activer Amyl-, sowie der activen Valeriansäure und Amylessigsäure ausgeführt. Die letztere wurde durch Malonsäureestersynthese dargestellt. Der rohe active Amylmalonsäureester siedete zwischen 240 bis 255° und die daraus erhaltene Amylessigsäure destillirte zwischen 220 und 235°. Die Ester dieser Säure, sowie die der activen Valeriansäure wurden ver-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 289; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 170. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 372; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 571. — [3]) Arch. ph. nat. [4] 4, 113—124, 203—217.

mittelst der Chloride erhalten. Die neu dargestellten Ester zeigen folgende Siedepunkte:

Amylvalerat		196 bis 199°
Amylisovalerat		190 „ 195°
Amylester der racemischen Valeriansäure		190 „ 190,5°
n-Propylester	der activen Valeriansäure	154 „ 157°
Isopropylester		140 „ 144°
n-Butylester		171 „ 176°
Isobutylester		161 „ 165°
Secundärer Butylester		164 „ 167°
Racemischer Amylester		186 „ 188,5°
n-Propylamylacetat		198 „ 200°
Isopropylamylacetat		184 „ 186°
n-Butylamylacetat		215°
Isobutylamylacetat		208 „ 210°
Secundäres Butylamylacetat		190 „ 200°

Ht.

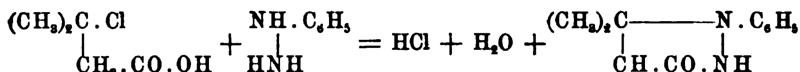
O. Schütz u. W. Marckwald. Ueber optisch active Valeriansäure[1]). — Die bekannte optisch active (rechtsdrehende) Valeriansäure ist nur durch Oxydation des optisch activen Amylalkohols, dessen Reinheit bezweifelt werden mufs, erhalten worden. Die Verfasser haben versucht, die synthetisch dargestellte inactive Aethylmethylessigsäure zu spalten. Nach vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Basen gelang dieses durch Eindampfen der Brucinsalzlösung. Doch ist die Trennung auch hier eine schwierige, denn die Brucinsalze der optisch entgegengesetzten Säuren sind, wie durch krystallographische Untersuchung von Fock bestätigt wurde, merkwürdiger Weise isomorph. Aus diesem Grunde konnte auch nur das schwerer lösliche Salz der l-Säure rein erhalten werden. Diese Säure zeigte einen Drehungswinkel $[\alpha]_D$ im 100 mm-Rohr von — 16,3°. Auch die Rotationsdispersion der Säure wurde bestimmt. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmt sie sonst mit der inactiven Säure fast überein. Ihr specifisches Gewicht ist (d_{20}^{20}) 0,936 und Siedep. 173 bis 174°. Bei — 80° erstarrt sie noch nicht. Die Salze der beiden Säuren zeigen auch die gröfste Uebereinstimmung. Nur ist das Silbersalz der activen Säure schwerer löslich. Für dieses Salz fanden Verfasser bei 16° in 100 ccm Lösung 0,675 g, während Conrad und Bischoff[2]) für das Silbersalz der inactiven Säure die Löslichkeit bei 20° zu 1,128 in 100 Thln. Wasser angeben. — Die erhaltene d-Säure,

---

[1]) Ber. **29**, 52—59. — [2]) JB. f. 1880, S. 754; vgl. Sedlitzky, JB. f. 1887, S. 1736.

welche das leichter lösliche Brucinsalz bildet, war mit inactiver Säure gemischt. Der höchste gefundene Drehungswinkel im 100 mm-Rohr war + 10°. — Bei der Bromirung der l-Säure findet Racemisirung statt, denn es bildet sich die früher bekannte inactive α-Bromäthylmethylessigsäure. — Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dafs die reinste active Valeriansäure, die früher beschrieben worden ist, noch 20 bis 25 Proc. Verunreinigungen enthalten hat und dafs auch der active Amylalkohol nicht als ein chemisches Individuum zu betrachten ist. *Ht.*

C. Montemartini. Einwirkung von Chlor auf Isovaleriansäure [1]). — Im directen Sonnenlichte bei 90° wird Isovaleriansäure von Chlor in *β-Chlorisovaleriansäure* übergeführt. Sie wurde in ihren *Aethylester* verwandelt, welcher unter Druck von 30 mm bei 101 bis 103° siedet. Die Versuche, den Ester mit Kalium- oder Silbercyanid, sowie mit Diäthylamin umzusetzen, verliefen negativ. Mit Natriumhydrat, Silberoxyd und Natriummalonat wurden keine einheitliche Producte erhalten. Phenylhydrazin reagirt langsam mit dem Chlorvaleriansäureester, noch besser mit der freien rohen Chlorvaleriansäure nach der Gleichung:



$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.Cl \\ | \\ CH_2.CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}NH.C_6H_5 \\ | \\ HNH\end{matrix} = HCl + H_2O + \begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———}N.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH.CO.NH\end{matrix}$$

Das entstandene *Phenyldimethylpyrazolidon* bildet Nadeln vom Schmelzp. 109 und 110° und ist verschieden von dem, welches Prentice aus Dimethylacrylsäure und Penylhydrazin erhalten hat [2]). *Ht.*

P. Rohland. Ueber die Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalisalze und die entsprechenden elektrolytischen Producte [3]). — Die Annahme von Wasserzersetzung bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen genannter Salze und die Reactionen, welche das Säureion RCOO– erleidet [4]), werden discutirt. Verfasser empfiehlt Kalisalze an Stelle von Natriumsalzen auf Grund gröfserer Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions und leichterer Löslichkeit (obwohl sich auch K_2CO_3 zuweilen abscheidet). Ausscheidungen an der Anode schwächen besonders die Stromwirkung. — Gereinigte Kalisalze Nr. 1 der *Capron-*, Nr. 2 der *Capryl-*, Nr. 3 der *Heptylsäure* werden mit zwei Accumulatoren (4 Volt)

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, II, 368—374. — [2]) JB. f. 1896, S. 762. — [3]) Zeitschrift Elektrochem. **4**, 120—123. — [4]) Vgl. J. Petersen, Bull. de l'Acad. roy. de Danemark 1897, S. 397—432; Chem. Centr. **68**, II, 518.

bei 0 bis 5°, mit Platinblech und Draht als Kathode und Anode (ohne Diaphragma) elektrolysirt. Nr. 1. Concentrirte Lösung gab *N-Dekan*, $C_{10}H_{22}$. Nr. 2. 29,4 proc. Lösung desgleichen *Tetradekan*, $C_{14}H_{30}$. Nr. 3. 5,8 proc. Lösung bei 0,0647 Amp. pro Quadratcentimeter lieferte *Dodekan*, $C_{12}H_{26}$, in 15- und 27 proc. Solution entstand aber unter den gleichen Bedingungen daneben anscheinend ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}, aus einem Oel bei 145 (normaler Druck) oder 85° (15 mm) herausfractionirt. Isovaleriansaures Kali gab in verdünnter Lösung keine Spur eines Kohlenwasserstoffs, d. h. die Vereinigungstendenz der Anionen von Säuresalzen zu Kohlenwasserstoffen scheint mit steigendem Kohlenstoffgehalt jener Anionen zuzunehmen. — Diese Vereinigung findet nach Brown und Walker für *ungesättigte Säuren* selbst dann *nicht statt*, wenn die Doppelbindung nicht in unmittelbarer Nähe des Carboxyls liegt. Verfasser hat die Undecylensäure (Vinylnonylsäure), d. h. ihr Kalisalz, elektrolysirt. Die Doppelbindung derselben liegt beträchtlich weiter vom Carboxyl als bei der von Brown und Walker untersuchten Allylmalonsäure. Sie gab trotzdem ein (heftig Brom addirendes) zwischen 75 und 180° siedendes *Gemisch* von Kohlenwasserstoffen. 5 proc. Lösung ölsauren Kalis (weite Entfernung der Aethylenbindung vom Carboxyl wahrscheinlich) lieferte gleichfalls ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche noch näher untersucht werden sollen. — Polymerisation aromatischer Säureanionen zu Kohlenwasserstoffen mifslang, selbst bei Entfernung des Carboxyls vom Phenyl um eine oder zwei CH_2-Gruppen (Phenylessig- oder Hydrozimmtsäure). *Sch.*

H. J. Taverne. Bildung von Palmitinsäure bei der alkoholischen Gährung[1]). — Beim Verdünnen des einmal destillirten Rohspiritus mit heifsem Wasser wurde in einer holländischen Brennerei eine fettige, grünliche Ausscheidung erhalten, die nach den Untersuchungen des Verfassers hauptsächlich aus palmitinsaurem Kupfer bestand. Die Menge desselben ist so gering, dafs Verfasser aus einem Destillat von mehreren Hunderttausend Hektolitern nur 8 g reine Palmitinsäure isoliren konnte. — Besonders bemerkenswerth ist, dafs das palmitinsaure Kupfer in Aether und Chloroform etwas löslich ist. *Mt.*

Giulio Fileti. Derivati dell' acido beenico[2]). — Es wurden folgende *Derivate der Behensäure* dargestellt: *α-Brombehensäure*

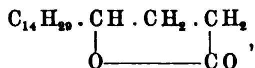
---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 129—131; Chem. Centr. 68, II, 48. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 298—302.

[das von Volhard[1]) angegebene Verfahren wurde ein wenig modificirt], deren *Aethylester*, *α-Oxybehensäure*, *α-Cyanbehensäure*, und aus dieser durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge *Eikosimalonsäure*. *Ld.*

Berthelot. Untersuchung verschiedener *in antiken Gefäfsen enthaltener Flüssigkeiten*[2]). — Verfasser untersuchte zuerst den Inhalt eines bauchigen Gefäfses aus der galloromanischen Zeit. Derselbe bestand aus einer wässerigen Flüssigkeit, auf welcher sich eine fette, zum Theil flüssige Masse befand. Der feste Theil der fetten Masse bestand zu zwei Drittel aus Stearinsäure, vermischt mit Oelsäure, und zu einem Drittel aus Palmitinsäure. Die Natur des flüssigen Theiles der fetten Masse konnte nicht sicher festgestellt werden, da derselbe sich in einem stark oxydirten Zustande befand, sehr wahrscheinlich bestand er aus einem Pflanzenöle. Was die in dem Gefäfs befindliche wässerige Flüssigkeit anlangt, so nimmt Verfasser an, dafs dieselbe nichts anderes als Infiltrationswasser ist, aus dem Boden herrührend, in welchem das Gefäfs vergraben war. Die zweite vom Verfasser untersuchte Flüssigkeit stammte aus einem syrischen Grabe, und war auch nichts anderes als Infiltrationswasser. *Wt.*

David. Transformation industrielle de l'acide oleique en stearolactone et acide monoxystearique[3]). — Wirkt Schwefelsäuremonohydrat bei 0° auf Oleïnsäure ein, so entsteht ein Gemisch von Sulfosäuren, die bei Zusatz von kaltem Wasser unter Temperaturerhöhung theilweise zersetzt werden. Das gebildete Oel enthält ca. 50 Proc. an unveränderten Sulfosäuren und 50 Proc. an Oxystearinsäuren: $C_{14}H_{29}.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, $C_{14}H_{29}.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ und $C_{14}H_{29}.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Versetzt man das abgehobene Oel von Neuem mit Wasser, so löst es sich auf und aus der Lösung scheidet sich bei 4 bis 5° etwa 18 bis 20 Proc. *Stearolacton*:



aus. Kocht man die zurückbleibende Lösung, so scheidet sich *Oxystearinsäure* (Schmelzp. 80°) aus. Läfst man aber die Lösung ohne Erwärmen stehen, so erhält man weitere Mengen von Stearolacton. Verfasser hält eine Wanderung der OH-Gruppe in der Kälte als wahrscheinlich. *Ht.*

---

[1]) Ann. Chem. **242**, 141. — [2]) Compt. rend. **124**, 1125—1128. — [3]) Daselbst, S. 466—468.

J. Lewkowitsch. Versuche zur Umwandlung von Oelsäure in Material für Kerzenfabrikation[1]. — Verfasser versuchte die *Oelsäure* durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur in ein für die Kerzenfabrikation geeignetes Material umzuwandeln. Die Versuche haben rein praktisches Interesse. *Wt.*

Rob. Henriques. Cerotinsäure und Cerylalkohol[2]. — In Bezug auf die empirische Zusammensetzung der Cerotinsäure herrscht noch Unsicherheit. Während der Entdecker dieser Säure, Brodie[3], für dieselbe die Formel $C_{27}H_{54}O_2$ aufstellte, hat neuerdings Marie[4] aus seinen Untersuchungen verschiedener Cerotinsäurederivate die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ hergeleitet. Verfasser, der die ganz reine Säure, welche bei 78,5° schmilzt, aus chinesischem Wachs darstellte, hat die Titration mit Natronlauge angewandt, um die Wahl zwischen den drei möglichen Formeln, $C_{25}H_{50}O_2$, $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$, treffen zu können. Als unzweideutiges Resultat der Versuche ergab sich die Zusammensetzung $C_{26}H_{52}O_2$. Da der Cerylalkohol sich mit Natronkalk glatt in Cerotinsäure überführen läfst, mufs er die Formel $C_{26}H_{54}O$ besitzen. Das Acetat des Alkohols (Schmelzp. 63,5°) ergab in der That eine Verseifungszahl, die mit der aus $C_{26}H_{53}.C_2H_3O_2$ berechneten vollkommen übereinstimmt. *Ht.*

T. Marie[5] fand bei einer *vergleichenden Untersuchung der Derivate der in den Wachsarten enthaltenen Säuren und der Fettsäuren*, dafs die in den Wachsarten vorkommenden beiden Säuren, die *Cerotinsäure* und *Melissinsäure*, dieselbe Constitution besitzen, wie die Palmitinsäure, Stearinsäure u. s. w. und danach wirkliche Homologe derselben sind. Es sind die gleichen Darstellungsmethoden bei der Cerotin- und Melissinsäure anwendbar, wie bei den Fettsäuren, und die Aenderung ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Löslichkeit) steht im vollen Einklang mit der Vergröfserung des Molekulargewichtes. Am Schlusse giebt Verfasser eine tabellarische vergleichende Uebersicht der Schmelzpunkte der verschiedenen Derivate der Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Cerotin- und Melissinsäure. *Wt.*

B. P. Marchlewsky in Manchester, E. S. Wilson, Strood u. E. Steward in London. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Baumwollsamenöl, Engl. Pat. Nr. 9477 v. 5. Mai 1896[6]. —

---

[1] Chem. Soc. J. 16, 389—395. — [2] Ber. 30, 1415—1418. — [3] JB. f. 1848, S. 706. — [4] Ann. chim. phys. [7] 7, 145. — [5] Bull. soc. chim. [3] 15, 590. — [6] Chem. Ind. 21, 581.

Verdünnte Alkalilösungen entziehen dem Baumwollsamenöl einen braunen Farbstoff, das *Gossypol*; aus diesen Lösungen werden vermittelst Metallsalzen zunächst die Fettsäuren niedergeschlagen, worauf man durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure den Farbstoff in braunen Flocken ausfällen kann. Das Gossypol krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in gelben Krystallen. Dasselbe liefert mit Nitrosodialkylanilin oder mit Nitronaphtolen condensirt Farbstoffe. *Sd.*

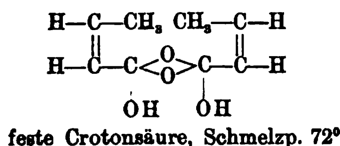
G. de Negri u. G. Sburlati. Ueber das Holzöl [Woodoil] [1]). — Das Holzöl, welches aus Japan importirt wird und dort zum Wasserdichtmachen des Holzes und ähnlichen Zwecken benutzt wird, wird aus den Früchten eines Baumes isolirt, welcher als Abura giri und Jani kiri bezeichnet wird und verschiedene botanische Namen führt. Wie vor 20 Jahren Cloez konnten die Verfasser aus dem Oel Elaeomargarinsäure, $C_{17}H_{30}O_2$, und Elaeolsäure isoliren. Das im Sonnenlicht verwandelte Oel enthielt die bei 72° schmelzende Elaeostearinsäure. *H.*

Johannes Wislicenus. Ueber die Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlicht [2]). — Setzt man eine wässerige oder Schwefelkohlenstofflösung der labilen Form stereoisomerer Fettsäuren, wie Isocrotonsäure (Schmelzp. 15,4 bis 15,5°), Angelicasäure oder Maleïnsäure, dem directen Sonnenlichte bei Gegenwart einer geringen Menge von Brom aus, so tritt Umlagerung zu den stabilen Umlagerungen ein. Es wurden so aus den vorgenannten Crotonsäure, Tiglinsäure und Fumarsäure erhalten. Im zerstreuten Lichte geht die Umwandlung kaum, durch Jod auch im directen Sonnenlichte fast gar nicht vor sich. *Mr.*

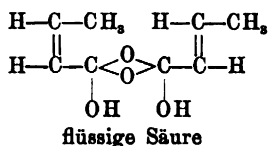
Johannes Wislicenus. Ueber reine Isocrotonsäure [3]). — Die aus β-Chlorisocrotonsäure durch Natriumamalgam gewonnene sogenannte flüssige Isocrotonsäure ist ein Gemisch beider Modificationen in fast gleichen Mengen. Die von Fittig und Kochs versuchte Trennung durch Vacuumdestillation, sowie die Trennung auf Grund der Löslichkeitsverschiedenheiten der Natriumsäure (Michael und Schulten) blieben erfolglos. Verfasser trennt die beiden Stereoisomeren, indem er die flüssige Säure in ihr Natriumsalz verwandelt und das Salzgemisch mit 15 Thln. Alkohol behandelt; es bleiben nach dem Filtriren 50 Proc. des

[1]) Ref.: Chem. Centr. 68, I, 25; L'Orosi 19, 291—298. — [2]) Ber. Königl. Sächs. Ges. Wissens. 1895, S. 489—493. — [3]) Verh. d. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1896, II, 1, S. 78—80; Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich 71, 270, 293.

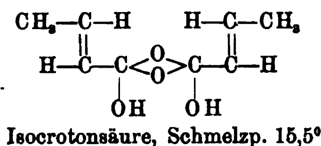
Salzes zurück. Das Filtrat wird auf die Hälfte concentrirt, wobei sich wiederum 10 Proc. festes Salz ausscheiden. Durch Fällen mit Aether werden noch 10 Proc. Salz ausgeschieden, während die restirende alkoholische Lösung verdampft wird und die Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Dann wird mehrfach aus wenig Petroläther umkrystallisirt und so die reine Isocrotonsäure, $CH_3.CH:CH.COOH$, in Form langer Nadeln oder Prismen erhalten. Die Dichte bei 15° beträgt $d_4^{15} = 1,0312$, der Schmelzp. 15,45 bis 15,5°, der Siedep. 169 bis 169,3°. Ein Theil der Säure löst sich in 2,5 Thln. Wasser. Ein Theil des in haardünnen Nadeln erhaltenen Natriumsalzes löst sich in 13,5 Thln. 99½ proc. Alkohol bei 12,7°. Das tafelige Kaliumsalz hat 1 Mol., das prismatische Kalksalz 3 Mol. Wasser. Da die Trennung der Zwischenfractionen nicht ohne Weiteres möglich ist, wird für diese eine den polymeren Essigsäuren analoge Constitution angenommen:



feste Crotonsäure, Schmelzp. 72°



flüssige Säure



Isocrotonsäure, Schmelzp. 15,5°

Mr.

J. Alfred Mjöen. Ueber die Polymethacrylsäure [1]. — Die Umwandlung der flüssigen Methacrylsäure in ein weißes, amorphes Pulver findet nicht nur statt, wenn die Säure mit Wasserdampf destillirt wird oder mit Salzsäure in Berührung kommt, sondern auch von selbst bei längerem Aufbewahren. Um die polymere Säure wasserfrei zu erhalten, muſs sie in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt werden. In Wasser ist die Polymethacrylsäure keineswegs unlöslich. Sie löst sich unter Aufquellen allmählich auf und die Lösung läſst sich filtriren. Die concentrirtesten Lösungen enthielten 17 Proc. Säure; sie waren dickflüssig und zäh. Aether, sowie Mineralsäuren und Kochsalzlösung fällen die Säure aus. Die Salze, aus wässeriger Lösung gefällt, stellen meist gallertartige Niederschläge dar. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode ergaben sieben- oder

[1] Ber. 30, 1227—1240.

achtmal $C_4H_6O_2$, nach der Gefriermethode sechsmal und nach der Leitfähigkeitsmethode sieben- bis neunmal $C_4H_6O_2$. Werden diese Resultate mit den bei der Titration mit Barytwasser gemachten Beobachtungen combinirt, so ergiebt sich als sehr wahrscheinlich, dafs die Säure achtbasisch ist und ihre Zusammensetzung also durch die Formel $C_{24}H_{40}(CO_2H)_8$ auszudrücken wäre. *Ht.*

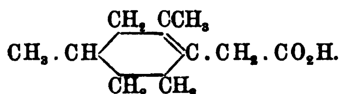
Q. Béhal und E. Blaise[1]). Ueber die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure. — Beim Ueberleiten eines Stromes von Stickstoffdioxyd über inactive Campholensäure verwandeln sich die Krystalle derselben in eine dicke, blau gefärbte Flüssigkeit, welche nach der Behandlung mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung ein blaues, bald erstarrendes Oel zurückläfst. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden blaue Blättchen von der Farbe des Kupfervitriols und dem Schmelzpunkt 134,5° erhalten. Der Körper reagirt neutral und ist nach $C_{10}H_{15}NO_3$ zusammengesetzt. Wird seine alkoholische Lösung einige Tage dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so setzt dieselbe ein weifses, amorphes Pulver der gleichen Zusammensetzung ab. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich, nur viel langsamer, beim Stehen des krystallisirten blauen Körpers im Licht. Die weifse Modification ist in kaltem Alkohol unlöslich und geht beim Kochen damit wieder in die blaue Verbindung zurück, welche in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform u. s. w. im Gegensatz zu der weifsen Modification sehr löslich ist. Ebenso wandelt sich der weifse Körper schon beim blofsen Schmelzen in die blaue Form um; er ist daher wahrscheinlich ein Polymeres der blauen Verbindung. Durch alkoholisches Kali liefert diese eine rothe Azo- oder Azoxyverbindung, welche durch Natriumamalgam entfärbt wird (dann Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt) und durch Behandlung mit Quecksilberoxyd die ursprüngliche rothe Färbung wieder erhält. Durch Erhitzen mit Zinn und Eisessig liefert die blaue Verbindung zwei Producte, ein ungesättigtes Lacton vom Schmelzpunkt 31,5° und eine bei 97° schmelzende Acetamidoverbindung. Wird in die Campholensäure unter guter Kühlung so lange Stickstoffdioxyd eingeleitet, bis sich an der Oberfläche der Reactionsflüssigkeit Blasen entwickeln, dann das Product sich selbst überlassen, so findet unter starker Erhitzung stürmische Gasentwickelung statt und nach beendeter Reaction bleibt beim Abkühlen eine weifsliche Krystallmasse zurück, welche aus kochendem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisirt. Die

[1]) Bull. soc. chim. 1896, S. 25—31.

Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_4$, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslich und ist mit der Nitrocampholensäure identisch, welche von Kachler, Spitzer, Swarts und Zürrer bereits dargestellt worden ist. Da die Substanz keine saure Eigenschaften besitzt, so nennen Verfasser sie Nitrocampholenolid. Durch Kochen mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung, Uebertreiben mit Wasser und Destillation des mit Aether aufgenommenen, übergegangenen Oels im Vacuum geht das Nitrocampholenolid in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ über, welcher unter 17 mm bei 193° siedet und beim Abkühlen zu bei 31,5° schmelzenden Krystallen erstarrt. Dieser Körper, Didehydrocampholenolid, löst sich in kochender Kalilauge. Die abgekühlte und angesäuerte Lösung giebt an Aether eine Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, Dihydroketocampholensäure, ab. Dieselbe krystallisirt aus Benzol oder verdünntem Alkohol in prismatischen Nadeln, welche in Benzol und Alkohol sehr, in Petroläther wenig und in Wasser unlöslich sind. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 126°, bei langsamem bei 112°, indem sie hierbei in die vorige Verbindung wieder zurück geht. Man kann die Dihydroketocampholensäure auch direct aus dem Nitrocampholenolid durch Kochen mit Natronlauge erhalten; aber wenn sie dann durch Säuren in Freiheit gesetzt wird, wird sie theilweise durch die sich entwickelnden nitrosen Dämpfe zersetzt. Wird Nitrocampholenolid mit überschüssigem Zinn und der fünffachen Menge Eisessig am Rückflufskühler gelinde erwärmt, so beginnt bald eine stürmische Reaction, nach deren Beendigung noch einige Augenblicke erhitzt wird. Die abgekühlte und vom überschüssigen Zinn abgegossene Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt und nach dem Neutralisiren mit Salzsäure im Vacuum zur Trockne gedampft. Der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Rückstand besteht aus dem Chlorhydrat einer Base, $C_{10}H_{17}NO_2$, welches, auf 200° erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirt, zum Theil sich unter Bildung des Lactons zersetzt, bei 260° schmilzt und ein gut krystallisirendes Platinchloriddoppelsalz liefert. Das Acetat der Base ist charakteristisch, es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, glänzenden, bei 97° schmelzenden Nadeln. Aus der Entstehung der Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, folgern Verfasser, dafs das Didehydrocampholenolid, $C_{10}H_{14}O_2$, und damit auch die sogenannte Nitrocampholensäure, $C_{10}H_{15}NO_4$, als Lactone zu betrachten sind. *Kp.*

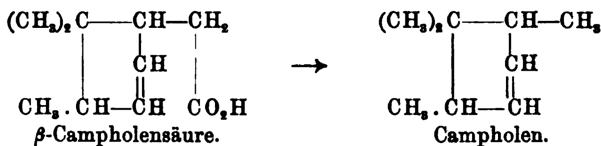
Guerbet et Béhal. Sur le constitution de l'acide campho-

lénique inactif[1]). — Die Campholensäure entsteht ziemlich glatt aus dem Campher, so dafs die Kenntnifs ihrer Constitution einen Rückschlufs auf den Kern des Camphers erlaubt. Es sind daher besonders ihre Oxydationsproducte, sowie ihr Verhalten gegen Natrium geprüft worden. Letzteres Reagens führt unter Kohlensäureabspaltung in Campholen, C_9H_{16}, über, das als Pseudocumol, 1-3-4-Trimethylbenzol erkannt wurde. Verfasser haben ähnlich wie Einhorn und Willstätter[2]) die Campholensäure durch Erhitzen mit Brom im Bombenrohre zu dehydriren versucht. Sie erhielten eine aus Alkohol umzukrystallisirende Säure, $C_{10}H_{12}O_2$, die bei 106° schmilzt und unter geringer Zersetzung bei 300 bis 302° (corr.) siedet. Das Amid schmolz bei 183°. Eine Vergleichung mit der 1-3-Dimethylphenylessigsäure -4- und ihrem Amid ergab vollkommene Uebereinstimmung beider. Die um 4 Wasserstoffatome reichere Campholensäure entspräche dann der Formel:



In Widerspruch mit dieser Auffassung stehen besonders einige Producte der weitergehenden Oxydation, besonders das Auftreten der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Verfasser weisen nun zur Erklärung dieses Widerspruches darauf hin, dafs unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln häufig umlagernde Einflüsse sich geltend machen, dieses Mittel zur Aufklärung der Constitution also nicht unfehlbar ist. *Mr.*

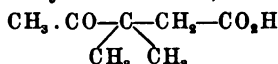
Ferd. Tiemann. Ueber Campholen[3]). — Das nach einem näher beschriebenen Verfahren durch Erhitzen der *α*- und *β*-Campholensäure erhaltene Campholen bildet eine wasserhelle, bei 133 bis 135° siedende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Dichte = 0,8034 bei 20° und $[n]_D$ = 1,44406 bei 20°. Der leichte Zerfall der *β*-Campholensäure in Kohlensäure und Campholen deutet darauf hin, dafs dem letzteren eine analoge Constitution zukommt:



β-Campholensäure. Campholen.

[1]) Compt. rend. 122, 1493—1496. — [2]) Ann. Chem. 280, 89. — [3]) Ber. 30, 594—600.

β-Dimethyllävulinsäure und *Campholen*. Campholen wird durch eine 2proc. Permanganatlösung bei 60° zersetzt, und bildet sich neben Oxalsäure eine ölige Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, deren Semicarbazon bei 190° schmilzt. Die Säure spaltet bei der Behandlung mit alkalischer Bromlösung Bromoform ab und geht in as-Dimethylbernsteinsäure über. Dadurch und weiter durch den Umstand, dafs im Campholen und den Campholenderivaten das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom dem die Dimethylgruppe tragenden Kohlenstoffatom benachbart sein mufs, ist die Ketonsäure als β-Dimethyllävulinsäure,



gekennzeichnet. Verfasser schliefst aus seinen Versuchen und den Versuchen Guerbet's [1]), dafs das Campholen einen fünfgliedrigen Ring von Kohlenstoffatomen enthalte, welcher durch Halogenwasserstoffsäuren bei höherer Temperatur und Druck in einen sechsgliedrigen Ring übergeführt wird. Ebenso dürften sich andere Campherderivate unter analogen Bedingungen verhalten. *Kl.*

G. Blanc. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid [2]). — Verfasser findet, dafs die von ihm durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhaltene Säure $C_9H_{14}O_2$ [3]) identisch ist mit der Isolauronolsäure von Königs und Hörlin, da er daraus durch Oxydation mit Permanganat dieselbe Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, wie Königs und Meyer [4]) erhielt. Er findet ferner, dafs die Isolauronolsäure ebenfalls identisch ist mit der campholytischen Säure von Noyes [5]) und der camphothetischen Säure von Walker [6]). Von den dargestellten Salzen der Isolauronolsäure ist das Ammoniaksalz in Wasser löslich, in Aether unlöslich, das Silbersalz in Wasser und Aether unlöslich; die übrigen — Mg, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Cu — sind in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Isolauronolsäureanhydrid, $(C_9H_{13}O_2)_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid als zähe, farblose Flüssigkeit, siedet bei 13 mm Druck zwischen 210 bis 215°. Bei stärkerem Druck destillirt, zersetzt die Verbindung sich unter Bildung eines festen, krystallinischen Körpers, welcher dem Anhydrid isomer zu sein scheint. Alkoholische Kalilauge verwandelt das Anhydrid in die Säure, mit Alkohol gekocht, erhält man den entsprechenden Ester. Isolauronolalkohol, $C_9H_{16}O$, wird erhalten durch Reduction des Chlorids oder des Aldehyds, als

---

1) Compt. rend. 118, 286. — 2) Daselbst 124, 468. — 3) Daselbst 123, 749. — 4) Ber. 27, 3467. — 5) Daselbst, S. 917. — 6) Chem. Soc. J. 63, 504.

farblose, bei 196° siedende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Isolauronolaldehyd, $C_9H_{14}O$, dargestellt durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und isolauronolsaurem Calcium im Vacuum, ist eine bewegliche, durchdringend riechende, bei 170° siedende Flüssigkeit. Er verbindet sich mit Natriumbisulfit und geht an der Luft in Isolauronolsäure über. *Kl.*

G. Blanc. Ueber die Isolauronolsäure [1]). — Verfasser erhielt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Isolauronolylchlorid ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, als farblose, bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem campherartigem Geruch, welches bei 200 bis 202° siedet, ein bei 64 bis 65° schmelzendes Oxim, ein bei 49° schmelzendes Semicarbazon und ein zähflüssiges, unter 13 mm Druck bei 185 bis 190° siedendes Hydrazon liefert. Durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung entstehen zwei Verbindungen: ein Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, bei 205° siedend, und eine Verbindung $(C_{10}H_{17}O)_2$, vermuthlich das Pinakon des Ketons, in kleinen Krystallen, welche bei 120° schmelzen und sich bei der Destillation in Alkohol und Keton spalten. *Kl.*

G. Blanc. Ueber die Isolauronolsäure [2]). — *Einwirkung von Schwefelsäure auf Isolauronolsäure.* Isolauronolsäure löst sich leicht in Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert abgeschieden; erwärmt man aber die Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man eine Säure, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften identisch ist mit der Sulfocamphersäure. Aus Essigäther scheidet dieselbe sich in Krystallen des triklinen Systems ab, welche nach der Formel:



$$C_8H_{13}<^{CO_2H}_{SO_3H} \cdot H_2O$$

zusammengesetzt sind, bei 165° schmelzen und bei 110° 1 Mol. Wasser abspalten. Baryum-, Kupfer-, Blei- und Silbersalz, sowie der Methylester wurden dargestellt und in ihren Eigenschaften mit den betreffenden Verbindungen der Sulfocamphersäure übereinstimmend gefunden. — *Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Isolauronolylchlorid.* Wird Isolauronolylchlorid mit Natriummalonsäureäthylester in trockenem Toluol am Rückflufskühler erhitzt, so erhält man eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von der Formel $C_8H_{13}.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, welche bei 17 mm Druck zwischen 185 und 190° siedet und unlöslich in Wasser ist. Mit Aetzkali giebt dieselbe eine Verbindung $C_8H_{13}.CO.CHK.CO_2.C_2H_5$, welche sich leicht unter Bildung von isolauronolsaurem

[1]) Compt. rend 124, 624—626. — [2]) Daselbst, S. 1361—1364.

Kali zersetzt und beim Kochen mit Alkohol Isolauronolsäureester liefert. Isolauronolylchlorid, $C_8H_{13}.CO.CN$, erhalten durch Erhitzen des Chlorids mit Cyansilber auf 100°, ist eine durchdringend riechende, bewegliche, unter 23 mm Druck bei 120° siedende Flüssigkeit. Aetzkali zersetzt das Cyanid unter Bildung von Cyankalium und isolauronsaurem Kalium, alkoholische Salzsäure liefert Salmiak, Ameisensäure und Isolauronsäureester. Isolauronsäurenitril, $C_8H_{13}.CN$, tritt als Nebenproduct bei der Darstellung des Amids auf und wird aus letzterem durch Einwirkung von Acetylchlorid oder besser noch Phosphorpentachlorid gewonnen. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit von durchdringend campherartigem Geruch, unlöslich in Wasser, bei 205° siedend. Durch alkoholisches Kali, sowie Salzsäure wird es leicht in das sehr beständige Amid übergeführt; nascirender Wasserstoff bildet eine eigenthümliche Base. *Kl.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

J. W. Walker. Die Elektrolyse der Salze von Monohydroxysäuren [1]). — Der nach Analogien zu erwartende Zerfall elektrolysirter Natronsalze von Oxysäuren wäre: $2\,OH.C_nH_{2n}COONa' = (C_nH_{2n}OH)_2 + 2\,CO_2 + 2\,Na$. Doch lieferten glycol-, milch- und äthoxessigsaures Natrium keine Glycole, sondern nur Acetaldehyd, dagegen mandelsaures Kalium erwartungsgemäfs Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin in geringer Menge neben Benzaldehyd. Doch können dieselben auch durch elektrolytische Reduction von Benzaldehyd entstehen [2]). *Sch.*

Alan A. Claflin. Die Fabrikation und die Anwendung der Milchsäure [3]). — Verfasser giebt ausführliche Angaben über die vortheilhafteste technische Darstellung der Milchsäure nach dem Verfahren von Avery, auf dessen Beobachtungen und Aufzeichnungen sich die Mittheilung gründet. In einer Lösung von 11 Proc. Zucker verläuft die Gährung am günstigsten und es ist vortheilhaft, wenn 10 bis 15 Proc. des Zuckers Rohrzucker ist, der erst durch die Milchsäure invertirt wird. Während der Vergährung soll die Temperatur 45 bis 55° sein. Die Gefahr der alkoholischen Gährung und Buttersäuregährung wird dann vermieden. Auch wird in der Abhandlung die Verwendung der Milchsäure in der Färberei und Gerberei besprochen. *Ht.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1278—1279. — [2]) Kauffmann, Zeitschr. Elektrochem. 2, 365. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 518—519.

G. Kafsner. Ueber Herstellung von Milchsäure[1]). — Die in manchen Lehrbüchern angegebene Methode zur Darstellung von Milchsäure, welche auf Zusatz von Zinkoxyd zur gährenden Zuckerlösung beruht, ist nicht brauchbar, weil das Zinkoxyd die Wirkung des Fermentes völlig aufhebt. Verfasser giebt folgende Vorschrift an: 300 g Rohrzucker und 1,5 g Weinsäure, in 1700 g Wasser gelöst, werden einige Tage bei 60° stehen gelassen. Dann wird 100 g alter Käse und etwas mehr wie die berechnete Menge Calciumcarbonat zugesetzt und die Masse bei 28,5° Temperatur der Gährung überlassen. Schliefslich wird aufgekocht, filtrirt und das in Lösung befindliche Calciumlactat durch Zinkchlorid in das gut krystallisirende Zinklactat übergeführt. *Ht.*

J. Gadamer. Ueber die Anwendung von Zinkoxyd als basisches Abstumpfungsmittel bei der Darstellung von Gährungsmilchäures[2]). — Bezugnehmend auf obige Mittheilung von G. Kafsner, wonach die in den Lehrbüchern verzeichnete Darstellung von Gährungsmilchsäure, die auf der Abstumpfung der gebildeten Milchsäure durch Zinkoxyd beruht, sich nicht zur Gewinnung dieser Säure eigne, weist Verfasser zunächst darauf hin, dafs Kafsner den Zusatz von saurer Milch zu dem Gährungsgemisch ganz unterlassen, dafür aber die Menge des faulen Käses vermehrt habe, sich also nicht nach den allgemein üblichen Vorschriften gerichtet habe. Verfasser hat nun eine Reihe von Gährungsversuchen angestellt und findet hierbei, dafs das Zinkoxyd und auch das gebildete Zinklactat, entgegen den Angaben Kafsner's, die Bildung von Milchsäure nicht verhindert, wenn sie auch, wie durch Versuche von A. Meyer festgestellt worden ist, langsamer verläuft als bei Gegenwart von Calciumcarbonat. Verfasser fand, dafs bei der Milchsäuregährung auch r-Milchsäure entstehen kann und hat einige Handelsproben auf ihr Drehungsvermögen geprüft, wobei einige Proben sich als rechtsdrehend erwiesen. *Tr.*

C. Dreher. Die Milchsäure und ihre Eigenschaften in Hinsicht auf ihre Anwendung in der Färberei, Druckerei und Appretur[3]). — Die *Milchsäure* kann beim Chrombeizen der Wolle schon aus rein physikalischen (Viscosität, Löslichkeit) und chemischen Gründen (Wasserstoffreichthum, Löslichkeit der Salze) die bisher benutzten Materialien, wie Weinsäure, Weinstein oder Oxalsäure, mit Vortheil ersetzen, insbesondere, wenn dem Chromsud noch

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 325—326; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 20. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 642—643. — [3]) Färberzeit. 7, 233—236.

etwas Schwefelsäure zugefügt wird. Aufserdem ist sie jedoch billiger als die bisher benutzten Materialien, ist nicht giftig und hilft Färbungen erzeugen, welche von vorzüglicher Echtheit und grofsem Feuer sind. Dabei behält die Faser einen weichen Griff und schönen Glanz. Auch zum Druck eignet sie sich, für saure Farbstoffe jedoch nur in Combination mit Schwefelsäure oder Weinsäure. Wünschenswerth ist es nur, dafs für Druckzwecke eine reinere Milchsäure geschaffen würde, und dafs das Präparat stets gleiche Concentration besitzt. *Sd.*

E. Hoffmann. Milchsäure als Hülfsbeize beim Chromsud [1]). — Aus zahlreichen Parallelversuchen mit *Milchsäure*, Weinstein und Oxalsäure im Chromsud für Wolle konnte constatirt werden, dafs die unter Zuhülfenahme von Milchsäure erzeugten Färbungen bei gleicher Licht- und Walkechtheit den mittelst Weinstein oder Oxalsäure bereiteten Färbungen an Intensität und Reinheit weit überlegen sind und zudem auch noch billiger zu stehen kommen. *Sd.*

Ferdinand Ulzer und Heinrich Seidel. Ueber Milchsäure [2]). — Bei der directen Titrirung einer technischen Milchsäure mit Aetzkali wurde ein viel kleinerer Gehalt gefunden, als beim Kochen mit Alkalien und Zurücktitriren mit Säure. Die Differenz wird durch Gehalt der Milchsäure an lactonartigen Milchsäureanhydriden erklärt. Guten Erfolg hat die Oxydation der Milchsäure mittelst alkalischem Permanganat, die nach der Gleichung $C_3H_6O_3 + 5O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 2H_2O$ verläuft. Das Resultat deckt sich mit dem der indirecten Titration. Das Verfahren von R. Palm (Fällung der Milchsäure als Bleisalz) giebt unbefriedigende Resultate. *Bl.*

J. A. Muller. Ueber die Verflüchtigung der Milchsäure und ihrer Anhydride bei gewöhnlicher Temperatur und mit den Dämpfen kochenden Wassers [3]). — Milchsäure und deren Anhydrid, das sich beim Stehen bildet, verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Kali sehr beträchtlich. Je mehr Anhydrid vorhanden, um so langsamer geht die Verflüchtigung. Lactid ist ebenfalls flüchtig. Beim Kochen wässeriger Milchsäurelösungen geht nur sehr wenig ins Destillat über, die Menge ist der Destillatsmenge und der Concentration der verdampfenden Lösung proportional. Die Flüchtigkeit der Milchsäure erklärt die bei der Bestimmung im Wein auftretenden Verluste. *Bl.*

---

[1]) Färberzeit. 7, 217—218. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 138—141. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1206—1210.

E. Bandrowski. Ueber β-Oxybuttersäure[1]). — Der Uebergang der β-Oxybuttersäure in Crotonsäure beim Erwärmen verläuft in drei Phasen. In der ersten und zweiten verliert die Säure Wasser und verwandelt sich nach einander in die Estersäure, $C_8H_{14}O_5$, und den Diester, $C_8H_{12}O_4$. In der dritten Phase zerfällt dieser gemäfs der Gleichung: $C_8H_{12}O_4 = 2\,C_4H_6O_2$ glatt in Crotonsäure. Die β-Oxybuttersäure verhält sich also zunächst der α-Milchsäure analog. Die Estersäure kann auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure (10 Thle.) auf β-Oxybuttersäure erhalten werden. *Ht.*

Edv. Hjelt. Ueber einige alkylsubstituirte Valerolactone [physik. Theil][2]). — Die in der Arbeit beschriebenen substituirten Valerolactone wurden, ebenso wie das Valerolacton selbst, in die Oxysäuren übergeführt, worauf die Geschwindigkeit, mit der diese in die Lactone übergehen, gemessen wurde. Die Ausführung der Versuche erfolgte nach einer früher beschriebenen Anordnung[3]). Zur Berechnung wurde eine Formel $Ac = \frac{x}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$ angewandt, die nicht genau ist, da sie die Voraussetzung enthält, dafs sich der Dissociationsgrad der Säure mit wachsender Lactonbildung, also Verdünnung, nicht ändere. Auch sollte die Constante richtiger statt Ac yc heifsen, denn sie stellt nicht das Product der Geschwindigkeitsconstante mit der Anfangsconcentration, sondern mit dem Dissociationsgrad (y) vor[4]). Da aber stets nur mit einer Concentration ($^1/_{20}$-Normal) gearbeitet wurde, ist es nicht von Bedeutung. — Die bei 79° ausgeführten Versuche ergaben leidlich stimmende Constanten, wenn man von den unsicheren Anfangswerthen absieht. Folgende Mittelwerthe wurden gefunden:

γ-Oxyvaleriansäure	0,0027
Isopropyl-γ-oxyvaleriansäure	0,0085
Propyl-γ-oxyvaleriansäure	0,0100
Aethyl-γ-oxyvaleriansäure	0,0104

Die Substitution von Alkylen in der α-Stelle beschleunigt also die Lactonbildung aus γ-Oxysäuren. Die drei verschiedenen Alkyle üben ungefähr gleich starken Einflufs aus. *H. G.*

Hans Meyer. Chemische Notizen über Ricinusöl[5]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von Juillard (Bull. soc. chim. [3]

---

[1]) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1897, S. 272; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 243. — [2]) Ber. 29, 1855. — [3]) JB. f. 1891, S. 61. — [4]) P. Henry, JB. f. 1892, S. 106. — [5]) Arch. Pharm. 235, 184—191.

13, 238) theilt Verfasser mit, dafs einbasische, esterartig verkettete Polyricinolsäuren auch ohne alle Condensationsmittel schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aus Ricinolsäure gebildet werden. Versuche des Verfassers zeigen, dafs ein acht Jahre lang aufbewahrtes Präparat reiner Ricinolsäure nach dem Aufbewahren eine um 30 bis 40 Proc. geringere Acidität als die frisch bereitete Ricinolsäure zeigte, dafs aber das so lange aufbewahrte Präparat beim Stehen mit alkoholischer Kalilauge in 24 Stunden vollständig verseift, d. h. in die einfache Ricinolsäure zurückverwandelt war. Ueber die Constitution dieser condensirten Ricinolsäure lassen sich mit Bestimmtheit noch keine Angaben machen. Entgegen der Angabe von Juillard, dafs beim Erhitzen der Ricinolsäure mit Glycerin auf 170 bis 180° nur Ester der Polyricinolsäuren gebildet würden, zeigt Verfasser, dafs sich nahezu chemisch reines *Ricinolsäuretriglycerid* darstellen läfst. Durch Erhitzen von Ricinolsäure mit Glycerin auf 280 bis 300° unter gleichzeitigem Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes wurde dasselbe gewonnen. Es ist ein fast farbloses, neutrales Oel, das die abführende Wirkung des gewöhnlichen Ricinusöles besitzt und sich leicht in dem gleichen Theil 96 proc. Alkohol oder reinem Holzgeist löst. Die Dichte ergab bei verschiedenen Präparaten 0,959 und 0,984; die Circumpolarisation $[\alpha]_D = +5,16^0$ bei 15° C. Von dem natürlichen Glycerid unterscheidet sich das künstliche durch seine Jodzahl sowie die Unfähigkeit, durch salpetrige Säure in das feste Ricinelaidin überzugehen. Ein jahrelang aufbewahrtes Präparat des Glycerides scheint eine Polymerisation erfahren zu haben; derartige Präparate zeigen eine höhere Dichte und eine verringerte Jodzahl. *Tr.*

L. G. Bogajevsky. Einwirkung von Schwefelsäure auf das Ricinussäuretriglycerid [1]). — Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchung sind folgende: A. Bei Anwendung von $^1/_2$ bis 3 Thln. Schwefelsäure auf 1 Thl. Triglycerid verläuft die Reaction in drei Phasen: 1. die in der ersten gebildeten Verbindungen lassen sich durch halb normale alkoholische Kalilauge leicht verseifen. Der Procefs verläuft nach folgender Gleichung: $(OHC_{17}H_{32}CO_2)_3C_3H_5 + OHSO_2OH = OHC_{17}H_{32}COOH + (OHC_{17}H_{32}COO)_2C_3H_5(O.SO_2.OH)$; 2. die in der zweiten Phase entstehenden Producte lassen sich durch $^1/_2$-Normal- alkoholische Kalilauge nicht vollkommen verseifen. Je mehr Schwefelsäure man verwendet, um

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 282—286; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 335—337.

so schneller verläuft die Bildung dieser Verbindungen. Frisch bereitete, schwache Lösungen zeigen wie in Phase 1. Beständigkeit der Acidität. Beim Stehen der wässerigen Lösungen tritt partieller Zerfall der gebildeten Verbindungen, beim Stehen der alkoholischen partielle Esterificirung ein und zwar in desto gröfserem Mafse, je mehr Säure angewendet wird, je höher die Temperatur gestiegen und je mehr Zeit vor der Zubereitung bezw. der Titration der Lösungen verstrichen war. — Die Sulfogruppe tritt in das alkoholische Hydroxyl: $(OHC_{17}H_{32}CO_2)_2C_3H_5(OSO_2OH) = (OHSO_2.OC_{17}H_{32}CO_2)(OHC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH$. 3. Bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure wächst die Verseifungszahl, jedoch unter gleichzeitiger Abnahme der Acidität. Es scheint hier die Bildung von Polyricinolsäuren einzutreten. — B. Bei Einwirkung gröfserer Mengen Wasser (in 30- bis 50facher Verdünnung) auf das in zweiter Phase entnommene Product der Reaction (2 bis 3 Thle. H_2SO_4 auf 1 Thl. Triglycerid) treten folgende Erscheinungen ein: 1. Der Titer bleibt eine Zeit lang constant. Darauf beginnt die Acidität bis zu einem Maximum (1.) zu steigen, um dann allmählich zu sinken. Das Maximum entspricht dem Freiwerden zweier Säurehydroxyle. 2. Beim Kochen der frischen Lösung steigt die Acidität auf Maximum (1.). Kocht man die Lösung erst nach längerem Stehen, so erreicht die Acidität ein Maximum (2.), das dem Freiwerden dreier Hydroxyle entspricht, und sinkt dann wieder. 3. Durch Kochen in einer Lösung von dem Aciditätsmaximum (1.) kann man das Triglycerid fast vollständig zersetzen, selbst wenn an der Reaction weniger als 2 Mol. Schwefelsäure theilgenommen hatten. Die Zersetzung der in der zweiten Phase erhaltenen Producte läfst sich danach folgendermafsen darstellen. Zersetzung beim Stehenlassen: $(OHSO_2O.C_{17}H_{32}CO_2)(OH.C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + 2H_2O = OH.C_{17}H_{32}.COOH + HOSO_2OC_{17}H_{32}COOH + C_3H_5(OH)_3$; Zersetzung bei nachfolgendem Kochen: $HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + H_2O = HOSO_2OH + HOC_{17}H_{32}CO_2H$. Das Sinken der Acidität wird durch die Bildung von Polyricinussäuren verursacht. — C. Bei Einwirkung geringer Mengen Wasser (1 bis 5 Thle.) auf das Reactionsproduct aus Ricinusöl und Schwefelsäure wird ein Anwachsen der Acidität, entsprechend einem Säurehydroxyl, beobachtet: $2(HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)(HO.C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + 2H_2O = (HOSO_2.OC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH(HOC_{17}H_{32}CO_2) + HOC_{17}H_{32}CO_2H + HO.SO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + C_3H_5(OH)_3$. Ein Zusatz von mehr Wasser führt die Zersetzung weiter: $(OHSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)(HOC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + 2H_2O = C_3H_5(OH)_3 + HOSO_2OC_{17}H_{32}COOH + HOC_{17}H_{32}CO_2H$. Ver-

stärkte Acidität (durch H_2SO_4) wirkt in der Richtung: $(HO.SO_2.OC_{17}H_{32}CO_2)(HOC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH + H_2O = (HO.C_{17}H_{32}CO_2)_2.C_3H_5OH.OHSO_2OH$. — D. Das normale technische Türkischrothöl enthält vorzugsweise im wasserlöslichen Theile: die Ammoniak- oder die Natriumsalze der Säuren: $(OHSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)(HOC_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH$ und $OH.C_{17}H_{32}CO_2H$. Im ätherlöslichen Theile: unverändertes Triglycerid und Salze. — Bei der Bereitung des Türkischrothöles in der Praxis wird demgemäfs die Reaction noch vor der Beendigung der zweiten Phase unterbrochen. *Bru.*

G. Ciamician und P. Silber. Ueber Angelica-Oel[1]). — Verfasser haben den Nachlauf eines Angelicawurzelöls näher untersucht. Derselbe stellte eine dicke, dunkel bernsteinbraun gefärbte, klare, neutrale Flüssigkeit dar von einem auf die Dauer unangenehmen, entfernt an Moschus erinnernden Geruch. Bei längerem Stehen setzte das Oel feine, voluminöse Krystallblättchen ab, welche, abfiltrirt und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, bei 74 bis 77° schmolzen, wegen der geringen Menge (2 g) aber nicht weiter untersucht werden konnten. Das filtrirte Oel destillirte unter 20 mm zwischen 125 bis 230°, ohne dafs es gelang, eine Fraction von bestimmtem Siedepunkt abzuscheiden. Zum Schlufs der Destillation trat geringe Zersetzung ein; der erhaltene braune, zähe Rückstand krystallisirte allmählich und lieferte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, Petroläther, schliefslich aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle weifse Schüppchen vom Schmelzpunkt 68 bis 70°, welche mit den oben erwähnten Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 74 bis 77° in nahen Beziehungen zu stehen scheinen und vielleicht gleich diesen ein Anhydrid einer Oxysäure darstellen. Das überdestillirte Oel (46 g) wurde durch dreistündiges Kochen mit alkoholischem Kali — 25 g Kali in 125 ccm Alkohol — verseift, aus dem braun gefärbten Reactionsproduct der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit heifsem Wasser versetzt und durch Filtriren von einem braunen Oel getrennt. Dieses zeigte den Geruch der höheren Terpene und siedete zwischen 240 bis 270°. Seine Menge betrug 18 g; doch wurde es nicht weiter untersucht. Die erhaltene wässerige, alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die zunächst schmutziggelb sich abscheidende butterweiche, durch längeres Stehen aber fester gewordene Masse abfiltrirt und scharf abgeprefst. Die Waschwässer von dieser Ab-

[1]) Ber. 29, 1811—1816.

scheidung besafsen einen starken Geruch nach Fettsäure und wurden daher mit Aether ausgeschüttelt, der aus einem braunen Oel bestehende Aetherrückstand mit kohlensaurem Natron neutralisirt und diese Lösung durch abermalige Behandlung mit Aether von einer geringen phenolartigen Verunreinigung befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Säure mit Wasserdampf übergetrieben. Ein Theil des Destillats lieferte ein Silbersalz, welches in seiner Zusammensetzung mit valeriansaurem Silber übereinstimmte, aus dem anderen Theil des Destillats wurde ein Kalksalz, $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, erhalten, welches Verfasser als methyläthylessigsaures Calcium ansprechen. Die oben erwähnte feste Säure krystallisirt nach viermaligem Umkrystallisiren aus Aether anfangs unter Zusatz von Thierkohle in kleinen, weifsen, sternförmig gruppirten Nädelchen, welche bei 84° schmelzen und nach $C_{15}H_{30}O_3$ zusammengesetzt sind. Die Säure ist ein nächst höheres Homologes der von Müller[1]) bereits im Angelicaöl entdeckten Oxymyristinsäure und dementsprechend als Oxypentadecylsäure zu bezeichnen. Sie stellt das Hauptproduct des Oelnachlaufs dar, ist aber nicht in freiem Zustande darin enthalten, da nach dem Schütteln des Oels mit Kalilauge die Säure nicht in der Kalilauge nachweisbar ist, und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther leicht löslich. Das Ammoniumsalz ist eine weifse Gallerte, das Baryumsalz, $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$, fällt aus heifsem Wasser als schweres, weifses Pulver. Die Acetyloxypentadecylsäure, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die ursprüngliche Säure erhalten, krystallisirt aus Petroläther in leichten, perlmutterglänzenden, bei 59° schmelzenden Schüppchen. Brompentadecylsäure, $C_{15}H_{29}BrO_2$, wird durch Erhitzen der Oxysäure mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr während 15 Stunden im Wasserbade gewonnen. Die aus der Bromwasserstoffsäure abgeschiedene fettglänzende, gelbliche Rohsäure krystallisirt nach dem Trocknen über Aetzkali und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther in kleinen, weifsen, perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 65°. Bei der Behandlung der gebromten Säure mit Natriumamalgam entstand nicht die entsprechende Säure $C_{15}H_{30}O_2$, sondern Oxypentadecylsäure zurück. Diese löst sich, fein gepulvert, leicht in 40proc. Eisessig-Jodwasserstoff. Die Lösung scheidet nach kurzem Stehen Krystalle ab, welche mit schwefliger Säure gewaschen, getrocknet und aus Alkohol um-

---

[1]) Ber. 14, 2476.

krystallisirt werden. Die so erhaltene Jodpentadecylsäure gleicht der gebromten Säure und schmilzt bei 78 bis 79°. *Kb.*

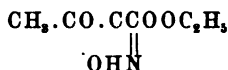
Louis Simon. Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique[1]). — Eine Brenztraubensäurelösung giebt mit ein paar Tropfen Kalilauge und Nitroprussidnatriumlösung versetzt eine intensiv rothviolette Färbung, die bei Zusatz von Essigsäure in Tiefviolett übergeht und beim Ueberschufs derselben verschwindet. Indessen geben auch andere Keton- und Aldehydverbindungen, wie früher beobachtet wurde, dieselbe Reaction. Ganz charakteristisch für die Brenztraubensäure ist aber die durch Ammoniak und Nitroprussidnatrium hervorgerufene blauviolette Färbung. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction ist 1/10 000. Sie tritt auch bei den Estern und Salzen der Säure hervor, nicht aber bei Aldehyden und Ketonen, Acetessigester und Phenylglyoxylsäure und scheint somit von der Gruppe $-CH_2.CO.CO_2H$ bedingt zu sein. Amine wirken hier wie Ammoniak, nur ist die Färbung tiefviolett, um bei Zusatz von Essigsäure blau zu werden und dann zu verschwinden. Alle aliphatischen Amine zeigen diese Reaction. *Ht.*

J. Traube. Ueber die Tautomerie des Acetessigesters[2]). — Die Versuche von W. Wislicenus[3]) über die beiden Formen des Formylphenylessigsters, von denen die eine als Carbonyl-, die andere als Hydroxylverbindung reagirt, haben den Verfasser angeregt, den Acetessigester, dessen Reactionen bald der Formel $CH_3CO.CH_2COOC_2H_5$, bald der Formel $CH_3.C(OH) = CH.COOC_2H_5$ entsprechen, in ähnlicher Weise zu untersuchen. — Die Farbenreaction mit *Eisenchlorid*, die der Enolform zugeschrieben wird, zeigt der Acetessigester besonders stark in Methylalkohol (schwarzroth), dann folgt Aethylalkohol, Amylalkohol, Wasser, Pyridin, Glycerin (dunkelroth), sodann Aceton (hellroth), Methylaceton (hellrosa), Aethylacetat, Aether, Paraldehyd (eben rosa). Die Lösungen in Methylal, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff bleiben farblos. Daraus wird geschlossen, dafs der Acetessigester in Methylalkohol überwiegend in der Enolform vorhanden ist, in den Lösungen, die die Farbenreaction schwächer geben, soll immer mehr von der Ketoform enthalten sein, in den Lösungen, die keine Färbung geben, soll der Acetessigester nur in der Ketoform vorkommen. — Unverdünnter Acetessigester giebt bei hoher Temperatur die Farben-

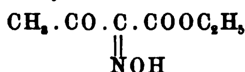
[1]) Compt. rend. 125, 534—536. — [2]) Ber. 29, 1715. — [3]) Ann. Chem. 191, 147.

reaction stärker, als bei niedriger. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether giebt weder reiner Acetessigester, noch die methyl- oder äthylalkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung. Daraus wird der Schlufs gezogen, dafs bei höherer Temperatur die Enolform, bei niedriger die Ketoform die vorherrschende sei. — Bestimmungen des specifischen Gewichtes der verschiedenen Lösungen ergaben Werthe für das Molekularvolumen, die mit Ausnahme der bei den wässerigen Lösungen erhaltenen Werthe, erheblich gröfser sind, als die berechneten. Dasselbe gilt für den reinen Acetessigester. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird Association zu Hülfe genommen. — Die Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol zeigen frisch bereitet ein etwas kleineres specifisches Gewicht, als nach längerem Stehen. Dies soll von einem langsam erfolgenden Uebergang der Keto- in die Enolform herrühren. Die Lösungen in den übrigen Lösungsmitteln ändern ihr specifisches Gewicht nicht. *H. G.*

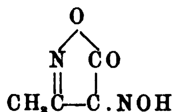
M. Jovitchitch. Contribution à la connaissance de la stéréoisomérie que présente l'éther isonitrosoacétylacétique[1]. — Bei Einwirkung von Natriumnitrit auf Acetessigester entstehen zwei stickstoffstereoisomere Isonitrosoverbindungen. Die Antiform:



ist bereits von Victor Meyer dargestellt worden, während die vom Verfasser entdeckte Synform der Formel



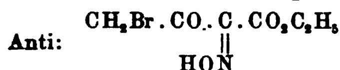
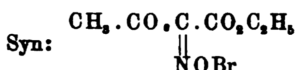
entspricht. Die beiden Isomeren reagiren zum Theil verschieden, zum Theil in derselben Weise mit anderen Körpern. Mit salzsaurem Hydroxylamin geben beide dasselbe Oximidomethylisoxalon:



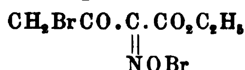
Ebenso reagiren die Stereoisomeren mit Phenylhydrazin unter Bildung des gleichen Isonitroso-4-methyl-3-phenyl-1-pyrazolons, und mit Salpetersäure unter Bildung derselben Essigesternitrolsäure, $NO_2.C(=NOH).CO_2C_2H_5$. Die Synverbindung zersetzt sich zwischen 80 und 90° unter Bildung geringer Mengen salpetriger

[1]) Bull. soc. chim. 15, 221—227.

Säure, die Antiverbindung zersetzt sich dagegen erst bei Temperaturen über 100°. Behandelt man den Isonitroacetessigester mit 1 Mol. Natriumnitrit, so erhält man aufser geringen Mengen von Essigsäure und Oxalsäure das Stereoisomere. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Synverbindung augenblicklich unter Kohlensäureentwickelung und die Zersetzung ist nach einer Stunde vollständig, die Antiverbindung braucht zur vollkommenen Zersetzung zwei Tage, wobei Rothfärbung auftritt. 1 Mol. Brom zerstört das Anti-Molekül stürmisch unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bromammonium. Die Synform reagirt träge, entwickelt wenig Bromwasserstoff und unter Umständen etwas Oxalsäure. Beim allmählichen Zufügen von 1 Mol. Brom zu der Antiverbindung unter Abkühlung, worauf man auf einmal ein zweites Molekül Brom zugiebt, tritt nur geringe Erwärmung auf, wohingegen das zweite Brommolekül bei der Synform starke Erwärmung hervorruft unter Entwickelung von Bromdämpfen. Verfasser erklärt das Verhalten, indem er annimmt, dafs bei der Synverbindung der Methylgruppe, bei der Antiform die Oximgruppe bromirt wird. Damit stimmt das Verhalten gegen Alkalien überein, worin die Antibromverbindung unter völliger Zersetzung und Abspaltung von Ammoniak löslich ist, während das Synbromderivat darin unlöslich ist und nach längerem Stehen Chloroformgeruch wahrnehmen läfst. Die beiden Bromderivate entsprechen daher den Formeln:

Anti: 
Syn: 

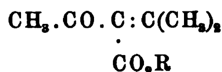
Die Antibromverbindung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Färbung und wird alkaliunlöslich, wahrscheinlich tritt das Brom mit dem Wasserstoff der Oximgruppe aus. Das Synbromderivat ist sehr stabil und zersetzt sich auch beim Erwärmen langsamer als die Antiverbindung. Die Gruppe NOBr wirkt stark oxydirend; so werden Ferrosalze schnell in Ferrisalze übergeführt. Jodwasserstoff wird unter Jodabscheidung, Alkohol unter Aldehydbildung zersetzt. Die Antibromverbindung ist ein dickes tiefgelbes Oel, die Synverbindung hellgelb und beweglich und hat Hypochloritgeruch. Die Dibromderivate entsprechen den Formeln:

Das Antidibromderivat setzt auch Jod aus Jodwasserstoff in Freiheit, ist aber weniger stabil als sein Isomeres. Mit Alkali entwickeln beide Isomere zuerst Bromoform, die Antiverbindung

aufserdem noch Ammoniak. Die alkaliunlöslichen Isomeren sind gelbe Oele, die Synverbindung wieder beweglicher als die Antiverbindung. Daneben entstehen in geringer Menge Tribromderivate. *Mr.*

Hermann Pauly. Ueber die Condensation von Aceton mit Acetessigester [1]). — Wie Acetaldehyd condensirte sich auch Aceton mit Acetessigester, als der Verfasser eine Mischung von Acetessigsäureäthylester und Aceton unter starker Kühlung mit Salzsäure sättigte. Als Hauptproduct erhielt er Isopropylidenacetessigsäureäthylester, eine schwach gelblich gefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei — 20° erstarrt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 8 mm Druck zwischen 214 bis 216° überdestillirt. Obwohl dem Ester sicher die Formel

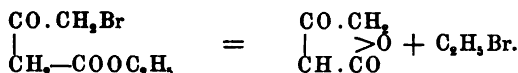

$CH_3.CO.C:C(CH_3)_2$
CO_2R

zukommt, gelang es dem Verfasser doch nicht, ihn in Keton und CO_2 zu spalten, sondern bei allen Verseifungsversuchen, und zwar besonders glatt mit concentrirter Barythydratlösung, erfolgte die Säurespaltung, deren Bruchstücke Essigsäure und Dimethylacrylsäure waren. Bei der Condensation von Aceton und Acetessigester entstand als Nebenproduct neben Mesityloxyd Isodehydracetsäureester, der bei 24 bis 25° schmilzt und unter gewöhnlichem Druck zwischen 290 und 294° unzersetzt destillirt. Zur sicheren Identificirung führte Verfasser diesen Ester in das Carbäthoxypseudolutidostyril vom Schmelzp. 137° über, welches aus dem Ester durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks entsteht. Läfst man Isopropylidenacetessigsäureäthylester unter Zusatz von Eisessig mit Phenylhydrazin kochen, schüttelt die Flüssigkeit mit Sodalösung und nimmt das sich abscheidende Oel mit Aether auf, so hinterbleibt bei raschem Verdunsten das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon ($C_{13}H_{14}N_2O$) Knorr's [2]) vom Schmelzp. 116°, während bei langsamem Verdunsten das schwer lösliche Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon des gleichen Forschers vom Schmelzp. 136° erhalten wird. *Op.*

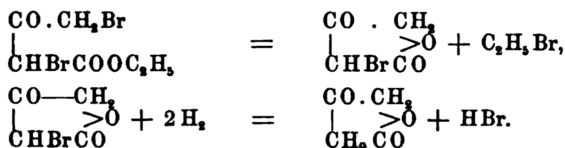
Ludwig Wolf. Ueber Tetronsäure [3]). — Moscheles und Cornelius haben vergebens versucht, vom γ-Bromacetessigester durch Abspaltung von Bromäthyl zu der γ-Lactonsäure, der Tetronsäure, zu gelangen:

---

[1]) Ber. 30, 481. — [2]) JB. f. 1887, S. 1696. — [3]) Ann. Chem. **291**, 226—251.

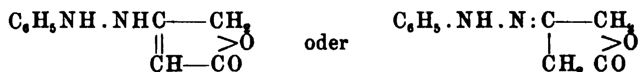


Verfasser hat Bromacetessigester für sich als auch mit Kalilauge zersetzt, konnte jedoch auch keine freie Tetronsäure, die bei den Versuchsbedingungen unbeständig ist, erhalten, wohl aber ein Condensationsproduct derselben. Beim Erhitzen von Bromacetessigester auf 130° wurde etwas Bromtetronsäure erhalten, die aus beigemengtem Dibromacetessigester entstanden war und aus diesem selbst in grofser Ausbeute erhalten werden konnte. Durch nascirenden Wasserstoff konnte daraus dann Tetronsäure gewonnen werden:



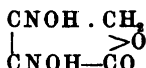
Zur Darstellung von Bromtetronsäure wird Dibromacetessigester unter vermindertem Druck (30 bis 40 mm) zwei bis drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt und die gebildete Krystallmasse gut abgesaugt. Die Mutterlauge kann zur Gewinnung weiterer, aber weniger reiner Bromtetronsäure verwendet werden. Aus 500 g Dibromacetessigester wurden so 110 bis 115 g rohe Säure gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser werden weifse Nädelchen, die bei 160° sich gelb färben und bei 183° unter Zersetzung schmelzen, erhalten. Leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, weniger leicht in Aether und kaltem Wasser, schwer in Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das Molekulargewicht wurde der Formel $C_4H_3BrO_3$ entsprechend gefunden. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tiefroth, auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Färbung. Mit Nitritlösung wird die Säure violett, welche Farbe mit Alkalien und Säuren in Gelb umschlägt. Fehling's Lösung und Kaliumpermanganat werden entfärbt. Erhitzen mit Wasser auf 120° oder mit viel Natronlauge zersetzt die Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure frei macht. Das Calciumsalz und Baryumsalz sind leicht löslich und bilden Prismen oder Tafeln. Silbersalz, verfilzte Nadeln, verpufft beim Erhitzen. Das Natriumsalz der Bromtetronsäure wird mit 4 proc. Natriumamalgam unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes behandelt und die in Freiheit gesetzte Tetronsäure mit Aether ausgeschüttelt. Aus Alkohol-Ligroin krystallisiren glänzende Tafeln, aus lauwarmem Wasser flächenreiche Prismen.

Die Säure sintert bei 135° und schmilzt bei 141°. Die Löslichkeitsverhältnisse, sowie das Verhalten gegen Reagentien sind fast wie diejenigen der Bromtetronsäure. Die Tetronsäure, wie auch ihre Salze gehen in wässeriger Lösung leicht in Anhydrotetronsäure über. Calciumsalz, $(C_4H_3O_3)_2Ca + 2^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln. Kupfersalz, grüne Nädelchen. Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich. Arbeitet man bei der Reduction mit Natriumamalgam nicht im Kohlensäurestrome, so erhält man eine schön krystallisirende Säure, $C_{10}H_{10}O_6$. Die spitzen glänzenden Nadeln oder Prismen schmelzen bei 209° und geben noch die Eisenchlorid- und Nitritreaction. Vermuthlich aus Tetronsäure und Acetaldehyd nach der Gleichung: $2C_4H_4O_3 + C_2H_4O = C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$ entstanden. Das Phenylhydrazid oder Phenylhydrazon der Tetronsäure:

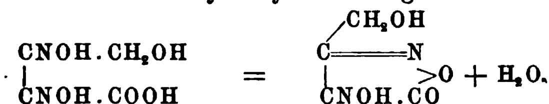


bildet aus Alkohol weifse Prismen vom Schmelzp. 128°, die in concentrirter H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe löslich sind, welche Farbe mit Kaliumbichromat in Roth umschlägt. Nur schwierig in Alkalien löslich, durch concentrirte Salzsäure spaltbar. *Benzoyltetronsäure*, Blättchen oder Prismen aus Chloroform-Ligroin, Schmelzp. 120°. Heifse Sodalösung bewirkt Spaltung. Die Suspension der Tetronsäure in Chloroform nimmt 1 At. Brom auf, es wird die ursprüngliche Bromtetronsäure zurückgebildet. Bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht die *Dibromtetronsäure*, eine sehr leicht zersetzliche Verbindung, die bei der Zersetzung Tribrommethylketol, Bromtetronsäure und Dibrommethylketol liefert. Tribrommethylketol, $CBr_3.CO.CH_2OH$, wird am besten erhalten, wenn eine Suspension von Bromtetronsäure in Wasser, mit 2 Thln. Brom versetzt, erwärmt wird. Man krystallisirt nach Beendigung der CO_2-Entwickelung aus Aceton oder Methylalkohol um und erhält bei 168° sinternde und bei 174° unter Gasentwickelung schmelzende Blättchen. Fehling's Lösung und $KMnO_4$ werden in der Wärme reducirt, warme Sodalösung spaltet Bromoform ab. Mit Kalkwasser am absteigenden Kühler gekocht, trat Spaltung in Glycolsäure und Bromoform ein. Das Bromoform zeigt den Schmelzp. 9°. Mit Ammoniak giebt Dibromtetronsäure Dibromacetamid. — *Bromtetrinsäure* (Brommethyltetronsäure) giebt bei Einwirkung von Brom *α-Dibromäthylketol*, $CH_3.CBr_2.CO.CH_2OH$, das aus Chloroform-Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 85° krystallisirt. Durch salpetrige Säure wird die Tetronsäure in die Oximidoverbindung, eine starke Säure, verwandelt. Die Säure

ist gelb, schmilzt bei 136° und bildet violette bis rothe Salze. Die freie Säure ist wenig beständig und spaltet beim Kochen mit Wasser Blausäure ab. Salpetersäure nitrirt die Verbindung. Aus Bromtetronsäure entsteht durch Nitrit neben der obigen Oximidoverbindung in secundärer Reaction etwas Dibromtetronsäure. Nitrosobromtetronsäure konnte aus Bromtetronsäure durch Einleiten von N_2O_3 nicht erhalten werden. Aus der salzsauren Oximidotetronsäure scheiden sich beim Stehen Krystalle von *Dioximidobutyrolacton* aus, das auch durch Hydroxylaminchlorhydrat und der Oximidosäure erhalten werden kann. Daneben entsteht eine schön krystallisirende Säure vom Schmelzp. 220°. Das Dioxim:



krystallisirt aus heifsem Wasser in Prismen oder Rhomben, die 1 Mol. H_2O enthalten. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei 178° (u. Z.). Eisenchlorid färbt roth, Kupferacetat grün. Silber- und Bleisalz, gelb, schwer löslich. Carbonate werden von dem Dioxim zersetzt. Die gelbe Lösung des Natriumsalzes entfärbt sich auf Zusatz von etwas Natronlauge und ist dann durch Säure nicht wieder fällbar. Die angesäuerte Lösung nimmt beim Absättigen nach dem Aufkochen tiefrothe Farbe an, unter Bildung des *Isoxazolons* aus der Hydroxyverbindung:

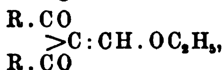


Oximidobrombutyrolacton bildet aus Aether-Ligroin Prismen vom Schmelzp. 128°. Die Verbindung ist zersetzlich und zerfällt mit Wasser von 80 bis 90° in Diacetyl, Kohlensäure und Bromproducte. Anhydrotetronsäure hat 1 Mol. Krystallwasser, färbt sich bei 240 bis 245° gelb und zersetzt sich bei 263°. Eisenchlorid färbt roth, Nitrit gelb. Baryumsalz, $(C_8H_5O_5)_2Ba\,5\,H_2O$, Nadeln, Calciumsalz, $(C_8H_5O_5)_2Ca\,5\,H_2O$, Nadeln. *Mr.*

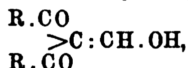
L. Claisen. Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. Zweite Abhandlung: Ueber die Oxymethylen- und Methylenderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und Malonsäureäthers[1]). — Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es dem Verfasser gelungen, die Oxymethylenderivate der genannten Verbindungen zu erhalten. Zum Ziele führte die Anwendung von Essigsäureanhydrid, unter dessen alkoholentziehendem Einflusse

[1]) Ann. Chem. 297, 1—98.

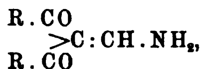
sich Acetessigester wie auch Malonsäureester und Acetylaceton mit Orthoameisensäureester glatt zu *Aethoxymethylenderivaten*:



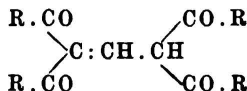
verbinden. Diese werden beim Durchschütteln mit Wasser oder schwach alkalischen Mitteln in *Oxymethylenderivate*:



übergeführt, welche eigenthümlicher Weise niedriger sieden als ihre Aether. Die freien Oxymethylenverbindungen sind starke Säuren. Bei Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Werth K höher als bei der Essigsäure gefunden. Unter den nur aus C, H und O bestehenden Substanzen dürften diese wohl die ersten sein, die, ohne Carboxyl zu enthalten, den Monocarbonsäuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) an Stärke gleichkommen bezw. dieselben übertreffen. Sie bilden schön krystallisirende Salze, die neutral reagiren. Die Alkalisalze werden von Wasser beim Kochen in ameisensaures Salz und die ursprüngliche Ketoverbindung gespalten. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Aethoxymethylenverbindungen bilden sich die *Amidomethylenverbindungen*:

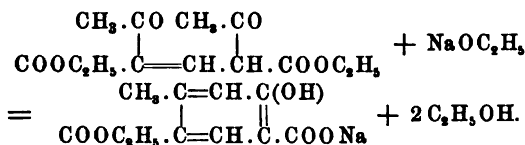


welche krystallinische Substanzen sind, die sich wie Säureamide und nicht wie Basen verhalten. Mit Alkalien geben sie Salze der Oxymethylenverbindungen. Wie Ammoniak reagiren primäre und secundäre Basen. — Weiter wurden gewonnen die *Methenylverbindungen*:

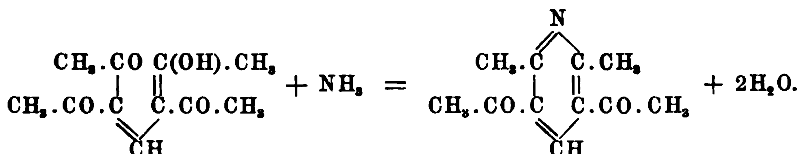


Sie entstehen in mäfsiger Menge beim Kochen von Orthoameisensäureester und Essigsäureanhydrid mit überschüssigem Acetessigester, bezw. Malonsäureester und Acetylaceton und reichlich beim Zusammenmischen von den genannten Aethoxymethylenverbindungen mit Natracetessigester, Natriummalonsäureester u. s. w. Die Methenylverbindungen sind noch ziemlich starke Säuren und geben gelbe Alkalisalze. Durch innere Condensation können sie in Derivate des Benzols und durch Umsetzung mit Ammoniak in Pyridinabkömmlinge übergehen. So wird Methenylbisacetessigester

durch Kochen mit Natriumäthylatlösung glatt in metaoxyuvitinäthyläthersaures Natrium verwandelt:

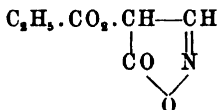


Methenylbisacetylaceton liefert mit Ammoniak Diacetyllutidin:

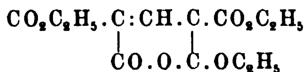


Derivate des Acetessigesters. *Aethoxymethylenacetessigester*, $CH_3.CO.C(CH.OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, siedet unter 15 mm Druck bei 149 bis 151°, unter gewöhnlichem Druck mit einiger Zersetzung bei 264 bis 266°. *Methoxymethylenacetessigester*, $CH_3.CO.C(CH.OCH_3).CO_2C_2H_5$, Siedepunkt unter 19 mm Druck 150 bis 152°. *Oxymethylenacetessigester*, $CH_3.CO.C(CH.OH).CO_2C_2H_5$, ist ein farbloses Oel vom Siedep. 200° und ziemlich haltbar. Seine Salze, die sehr beständig und farblos sind, wurden in grofser Anzahl dargestellt. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet sich der Ester in Ameisensäure und Acetessigester, während beim Erhitzen mit Wasser auch *Triacetylbenzol* durch Condensation aus primär gebildetem Oxymethylenaceton entsteht. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Aethyljodid läfst sich die freie Oxymethylenverbindung in ihren Aether zurückverwandeln. Der *Amidomethylenacetessigester*, $(C_6H_8O_3):CH.NH_2$, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 55°. Derivate desselben wurden durch Einwirkung von Benzamid, Acetamid, Harnstoff, Anilin und Toluidin auf Aethoxymethylenacetessigester gewonnen. *Methenylbisacetessigester*, $(CH_3.CO)(CO_2C_2H_5).C:CH.CH(CO.CH_3)(CO_2C_2H_5)$, schmilzt bei 96° und besitzt saure Eigenschaften. Ammoniak verwandelt denselben in Lutidindicarbonsäureäther und Natriumäthylatlösung bewirkt beim Erwärmen die innere Condensation desselben zu dem Monoäthyläther der Metaoxyuvitinsäure. Wenn Aethoxymethylenäther mit Kaliumcarbonat, Kaliumacetat oder am besten Natracetessigester erwärmt wird, so bildet sich ein dunkelroth gefärbtes Natriumsalz, aus dessen Lösung Essigsäure eine orangegelbe Säure, *Xanthophansäure*, $C_{18}H_{20}O_8$, ausfällt, deren Bildung aus Aethoxymethylenacetessigester und Acetessigester nach folgender Gleichung

verläuft: $2 C_9H_{14}O_{11} + C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{20}O_8 + 3 C_2H_5OH$. Als Nebenproduct tritt ein Natriumsalz auf, das tief dunkelblaue Lösungen giebt und aus dem eine Säure, *Glaucophansäure*, $C_{27}H_{26}O_{12}$, isolirt werden kann. Ueber die Constitution dieser Säuren ist vorläufig nichts ermittelt worden. *Derivate des Acetylacetons. Aethoxymethylenacetylaceton*, $(CH_3CO)_2C:CH.OC_2H_5$, siedet unter beträchtlicher Zersetzung bei 256 bis 258° und unter 16 mm Druck unverändert bei 140 bis 141°. Die *Methoxyverbindung* erstarrt beim Abkühlen und schmilzt bei 6 bis 7°. Das freie *Oxymethylenacetylaceton*, $(CH_3.CO)_2C:CH.OH$, welches sich der entsprechenden Acetessigesterverbindung vollkommen anolog verhält, schmilzt bei 47 bis 48°. *Amidomethylenacetylaceton*, $(CH_3.CO)_2C:CH.NH_2$, aus Ammoniak und Aethoxymethylenacetylaceton, hat den Schmelzp. 144°. Wie Ammoniak reagiren Acetamid, Benzamid, Harnstoff, Anilin, Benzylanilin und Toluidin unter Bildung entsprechender Derivate. *Methenylbisacetylaceton*, $(CH_3.CO)_2C:CH.CH(CO.CH_3)_2$, schmilzt bei 117° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Es liefert mit Ammoniak Diacetyllutidin und bei Einwirkung von Natriumäthylat durch innere Condensation eine mäſsig starke Säure vom Schmelzpunkt 112°. *Derivate des Malonsäureesters. Aethoxymethylenmalonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C:CH.OC_2H_5$, ist flüssig und siedet unter geringer Zersetzung bei 279 bis 281°. Ammoniak giebt *Amidomethylenmalonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C:CH.NH_2$, vom Schmelzp. 67°. *Oxymethylenmalonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C:CH.OH$, welcher gut krystallisirende Salze bildet, ist gleichfalls flüssig und siedet bei 217 bis 219°. Die freie Oxymethylenmalonsäure wurde nicht erhalten. Alkalische Körper bewirken nämlich Spaltung in Malonsäure und Ameisensäure. Hydroxylamin führt den Aethoxymethylenmalonsäureester in *Isoxazolon-β-carbonsäureester*:



über. Als Nebenproduct bei der Bildung des Aethoxymethylenmalonsäureesters entsteht *Aethoxycumalindicarbonsäureester*:

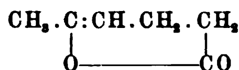


identisch mit der von Guthzeit und Dressel erhaltenen Verbindung [1]). Intermediär bildet sich *Methenylbismalonsäureester*,

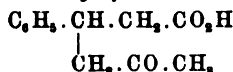
[1]) JB. f. 1890, S. 1492.

$(CO_2C_2H_5)_2C:CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$, oder *Dicarboxylglutaconsäureester*, welcher auch direct durch Condensation zwischen Natriummalonsäureester und Aethoxymethylenmalonsäureester gewonnen wurde. In den angeführten Synthesen der Oxymethylenverbindungen findet Verfasser eine neue Stütze für seine früher öfters ausgesprochene Vorstellung über die Entstehung des Acetessigesters und verwandte Reactionen und stellt am Schlusse der Abhandlung sein ganzes Beweismaterial übersichtlich zusammen. *Ht.*

D. Vorländer und A. Knötzsch. Ueber δ-Ketonsäuren [1]. — δ-Ketonsäuren werden durch Vereinigung von Acetessigester mit α,β-ungesättigten Säuren und durch Anlagerung von Malonsäureester an α,β-ungesättigte Ketone erhalten. Acrylsäureester und Acetessigester vereinigen sich zu α-Acetglutarsäureester, der mit Salzsäure gekocht γ-*Acetylbuttersäure* giebt. Essigsäureanhydrid in der Wärme führt die Säure in ihr *Anhydrid*:



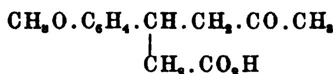
über, welches eine bei 194 bis 195° siedende Flüssigkeit ist, die in kalter Natronlauge schwer löslich ist, beim Erwärmen aber in acetbuttersaures Natrium sich verwandelt. Mit Ammoniak verbindet sich das Anhydrid zu dem *Amid* der Säure, welches bei 114° schmilzt. — Die β-*Phenyl*-γ-*acetbuttersäure*:



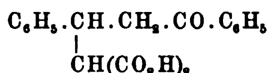
entsteht bei der Spaltung des Phenylhydroresorcins mit Salzsäure oder Schwefelsäure und ihr Aethylester condensirt sich mit Natriumäthylat wieder zu Phenylhydroresorcin zurück. Die Säure schmilzt bei 84° und giebt ein bei 127° schmelzendes *Oxim*. Das *Anhydrid* ist ein eigenthümlich riechendes, unter 33 mm Druck bei 177 bis 178° siedendes Oel, das in wässeriger Lösung und beim Stehen an feuchter Luft in die Phenylacetbuttersäure sich allmählich verwandelt. Es reagirt leicht mit Ammoniak, Methylamin und Anilin. Das *Amid*, $C_{12}H_{15}O_2N$, (Schmelzp. 128°), geht beim Erhitzen auf 90 bis 100° in ein bei 137° schmelzendes *Amidanhydrid*, $C_{12}H_{13}ON$, über. Durch Reduction der Phenylacetbuttersäure mit Natriumamalgam erhält man das *Lacton der* β-*Phenyl*-δ-*oxycapronsäure*, welches unter 20 mm Druck bei 190 bis 192° siedet. Die Angabe von Michael und Freer [2] bezüglich des Siedepunktes dürfte nicht zutreffend sein. — Durch

[1] Ann. Chem. 294, 317—336. — [2] JB. f. 1891, S. 1922.

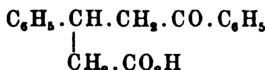
Spaltung der Anisylhydroresorcylsäure wurde *β-Anisyl-γ-acetbuttersäure*:



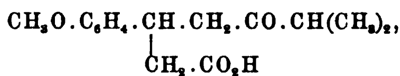
erhalten. Sie schmilzt bei 104° und ihr *Oxim* bei 169°. — Benzalacetophenon und Malonsäureester vereinigen sich zu dem Ester der zweibasischen Säure:



die beim Schmelzen in *β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure*:



übergeht. Diese Säure schmilzt bei 155 bis 156°, giebt ein *Oxim* (Schmelzp. 144 bis 146°) und ein *Anhydrid*, welches von kalter Natronlauge nicht aufgenommen wird. In analoger Weise wurde aus Anisalmethylisopropylketon und Malonsäureester *Anisylisobutyrylbuttersäure*:



die bei 184° schmilzt, erhalten. Das reine Anhydrid der Säure wurde nicht isolirt, das *Amid* schmilzt bei 158 bis 159°. *Ht.*

M. Conrad. Synthese der δ-Dimethyllävulinsäure[1]). — Die Untersuchung hat den Zweck, zu zeigen, dafs die γ-Bromdialkylacetessigester erfolgreich synthetisch verwerthet werden können. Die Einwirkung von Monobromdimethylacetessigsäuremethylester auf Natriummalonsäuremethylester verläuft überwiegend nach der Gleichung: $(CH_3CO_2)_2CHNa + BrCH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3 = (CH_3CO_2)_2CH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3 + NaBr$. Der erhaltene *Methylester* der *1-Dimethyl-2-keto-4-carboxyladipinsäure* ist ölförmig und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 300 und 320°. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wird er zu *δ-Dimethyllävulinsäure*, $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$, verseift. Die Säure krystallisirt aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmelzp. 40 bis 41° und ist identisch mit der von Fittig[2]) aus Isoheptensäure gewonnenen Säure. *Ht.*

E. Buchner[3]) berichtete über *Derivate des Cykloheptans.* Er erhielt durch Blausäureanlagerung an Suberon das nach Mit-

[1]) Ber. 30, 864—865. — [2]) Ann. Chem. 288, 182. — [3]) Ber. 30, 1459.

theilung von Dale und Schorlemmer schon 1881 von A. Spiegel[1]) dargestellte, bei 130° schmelzende *Oxycykloheptancarbonsäureamid*, $C_7H_{12}(OH)CONH_2$, welches aus concentrirter, heifser, wässeriger Lösung in äufserst dünnen Lamellen ausfällt, welche sich allmählich in Spiefse umlagern, und auch aus viel siedendem Benzol in Blättchen krystallisirt erhalten werden kann. Durch Kochen mit Salzsäure wird dasselbe in die ebenfalls schon von A. Spiegel (l. c.) dargestellte *Oxycykloheptancarbonsäure (Suberylglycolsäure)*, $C_7H_{12}(OH)COOH$, übergeführt, welche im lufttrockenen Zustande $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält, im wasserfreien Zustande bei 79 bis 80° schmilzt, einen charakteristischen Alaungeschmack besitzt und in alkalischer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig ist. *Wt.*

E. B. Harris. Derivate der dihydro-cis-campholytischen Säure[2]). — Behandelt man das von Noyes[3]) erhaltene Amid der dihydro-cis-campholytischen Säure mit Alkali und Kaliumhypobromid, so entsteht ein Amin, $C_8H_{16}NH_2$, dessen nadeliges Chlorid bei 239° Zersetzung erleidet und dessen Chloroplatinat hellorange Nadeln bildet. Die Base ist eine Flüssigkeit, fischartig riechend, Siedep. 156,5° und $D^{20} = 0,8431$, geht durch Natriumnitrit in schwach alkalischer Lösung theilweise in C_8H_{14} über. Der Kohlenwasserstoff hat Terpengeruch, Siedep. 122°. Daneben entsteht eine nicht näher studirte Verbindung vom Schmelzp. 59°. Wahrscheinlich ist es ein Alkohol, $C_8H_{15}OH$, der durch Oxydation ein Keton giebt, dessen Oxim den Schmelzp. 112 bis 113° hat, aber nicht analysirt werden konnte. *Mr.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Carl Böttinger. Ueber glyoxylsaures Natrium[4]). — Das in Alkohol unlösliche Salz erhält man, wenn eine alkoholische Lösung von Glyoxylsäure auf Natriumäthylat gegossen wird. *Tr.*

P. Cazeneuve[5]) berichtete über eine *neue Darstellungsweise der Glycerinsäure*, welche darauf beruht, dafs Glycerin bei Gegenwart von Chlorsilber und Alkali in der Wärme unter Bildung von metallischem Silber und Chlornatrium Glycerinsäure giebt, ohne dafs gleichzeitig Aldehydverbindungen entstehen. Man verwandelt

[1]) Chem. Soc. J. 39, 541; Ann. Chem. 211, 117; JB. f. 1881, S. 613; f. 1882, S. 763. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 976; Amer. Chem. J. 18, 692—694. — [3]) Amer. Chem. J. 18, 685—692. — [4]) Arch. Pharm. 234, 91. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 763.

zu dem Ende 170 g Silbernitrat in Chlorsilber, wovon man 143,5 g erhält, setzt eine wässerige Lösung von 46 g Glycerin hinzu, welche auf 500 g Wasser 80 g Natriumhydroxyd enthält und kocht, bis das metallische Silber sich vollständig abgeschieden hat. Die vom metallischen Silber abfiltrirte Lösung enthält dann glycerinsaures Natrium, Chlornatrium und das überschüssige Glycerin. Dieselbe wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, der Rückstand mit 120 g Kaliumbisulfat behandelt und mit Aceton extrahirt. Um die Zersetzung der Chloride durch die Glycerinsäure zu vermeiden, wird die Acetonlösung im luftverdünnten Raume abdestillirt, und der Rückstand noch zweimal mit wasserfreiem Aceton extrahirt, und in gleicher Weise die Acetonlösung abdestillirt. Man erhält die *Glycerinsäure* auf diese Weise fast ganz farblos, nur durch eine Spur von Chlorid verunreinigt, und völlig frei von Glycerin, welches in Aceton vollständig unlöslich ist. *Wt.*

Zinno. Neue Methode der Glycerinsäuredarstellung [1]). — In einer Porcellanschale werden 100 g Minium und 200 g mit der gleichen Menge Wasser verdünntes Glycerin unter beständigem Umrühren und tropfenweisem Zufliefsen von Salpetersäure nicht über 100° erhitzt. Das Minium entfärbt sich sehr bald, indem es sich löst, wobei eine milchige Flüssigkeit entsteht. Sobald ein Zusatz von Minium keine weitere Entfärbung zur Folge hat, filtrirt man durch ein Warmfilter, wäscht mit heifsem Wasser nach, concentrirt das Filtrat im Dampfbade, behandelt den Rückstand unter stetem Umrühren mit Schwefelsäure (1,53) bis zu gelindem Ueberschufs, filtrirt wieder warm, fällt mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt abermals und dampft schliefslich das Filtrat im Vacuum in Gegenwart von Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz. Sollte sich hierbei noch etwas Baryumnitrat absetzen, so mufs man nochmals vor dem völligen Eindampfen filtriren. Man erhält so chemisch reine Glycerinsäure. *Tr.*

L. W. Pisarjevsky. Ueber Elektrolyse der β-Methylglycin- und β-Methylglycerinsäuren [2]). — Verfasser elektrolysirte die Kalisalze der Säuren und erhielt neben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Formaldehyd, Acetaldehyd, Essigsäure und Ameisensäure einen Körper, welcher Fehling'sche Lösung reducirt, jedoch nicht näher charakterisirt werden konnte. *Br.*

---

[1]) Als Ref. in Pharm. Centr.-H. 38, 780. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 289; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 339.

Percy Frankland and Thomas Slater Price. The Amyl (secondary Butyl-methyl) Derivatives of Glyceric, Diacetylglyceric and Dibenzoylglyceric Acides, Actives and Inactives [1]). — Verfasser haben die Ester der Glycerinsäure, Diacetylglycerinsäure und Dibenzoylglycerinsäure mit activem und inactivem Amylalkohol, $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2OH$, dargestellt und in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich optisches Drehungsvermögen und specifisches Gewicht, eingehend untersucht und mit einander verglichen. Es zeigte sich, dafs die Estercomponenten sich in ihren optischen Wirkungen superponiren, und dafs die optischen Eigenschaften der verschiedenen Glycerinsäureamylester sich aus den optischen Eigenschaften von zweien derselben berechnen lassen. Der Einflufs der Temperatur auf die Drehung der verschiedenen Verbindungen ist verschieden. Während diese bei den Glycerinsäureestern bei Aenderung der Temperatur nicht sehr beeinflufst wird, hat die Temperatur einen starken Einflufs auf die Drehung der Diacetglycerinsäureester und einen noch stärkeren bei den Benzoylverbindungen. Ein Vergleich mit den anderen Alkylestern der Säuren ergiebt, dafs bei den Glycerinsäure- und Diacetylglycerinsäureestern vom Methyl- bis Amylester eine Zunahme und von da bis Octylester eine Abnahme der Drehung stattfindet. Bei den Dibenzoylglycerinsäureestern nimmt die Rechtsdrehung ab, wenn das Alkylradical (nur bis Amyl untersucht) steigt. *Ht.*

L. Vanino und E. Thiele. Ueber Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reducirende Körper [2]). — Nach dem von v. Pechmann und Vanino [3]) angegebenen Verfahren wurden die Peroxyde verschiedener einbasischer und zweibasischer Säuren dargestellt. Man ging in der Weise vor, dafs Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser gelöst, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Lösung unter kräftigem Umschütteln in die berechnete Menge Säurechlorid eingetragen wurde, oder dafs das Superoxydhydrat von einer 10 proc. Natriumacetatlösung aufgenommen und unter Eiskühlung mit der äquimolekularen Menge Säurechlorid geschüttelt wurde. Die erhaltenen Reactionsproducte wurden bei Löslichkeit in Aether mit demselben ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Exsiccator abgedunstet, bei Unlöslichkeit in Aether schnell abfiltrirt, mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf

---

[1]) Chem. Soc. J. 21, 253—275. — [2]) Ber. 29, 1724—1729. — [3]) Ber. 27, 1510.

Thon im Vacuum getrocknet. *Succinylperoxyd*, $C_4H_4O_4$, ist ein weiſser, krystallinischer Körper, der in allen üblichen Solventien unlöslich ist. Es explodirt heftig bei 120°, schnell erhitzt schon unter 100°, ebenso zersetzt es sich mit äuſserster Brisanz im trockenen Zustande bei leisem Druck. *Fumarsäureperoxyd*, $C_4H_2O_4$, ebenfalls unlöslich in allen Mitteln, ist an der Luft äuſserst leicht zersetzlich. Es ist weniger explosiv als das Succinylperoxyd und zersetzt sich im Capillarrohr bei 80° unter schwacher Verpuffung. Der Gehalt an labilem Sauerstoff wurde mittelst titrirter saurer Zinnchlorürlösung bestimmt. *Phenylacetsuperoxyd* wird aus Aether in schönen, fettglänzenden Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 41°, verpufft an der Flamme und ist äuſserst unbeständig. *Orthotoluylsäureperoxyd* läſst sich aus Alkohol durch vorsichtigen Wasserzusatz in undeutlichen Prismen erhalten. *Camphersäureperoxyd* ist ein höchst unbeständiges Product, dessen Verhalten darauf hindeutete, daſs ein Peroxyd vorlag. Ebenso unbeständig ist das aus Terephtalsäurechlorid gewonnene Product. Die Peroxyde der zweibasischen Säuren weichen in vieler Beziehung von denen der einbasischen ab. Sie sind in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich [1]), reagiren gegen ätherische Phenylhydrazinlösung unter Bildung von Imiden, gegen Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel. Sie zersetzen sich in trockenem Zustande schon bei bloſser Berührung. Die in Alkohol und Aether leicht löslichen Peroxyde der einbasischen Säuren geben mit ätherischer Phenylhydrazinlösung substituirte Hydrazine und bleiben gegen Thiosulfat ohne Einwirkung. Sie sind in viel geringerem Grade und nur beim Erhitzen explosiv. *Hr.*

Pio Marfori. Sulle trasformazioni di alcuni acidi della serie ossalica dell' organismo. II. comunicazione [2]). — Pio Marfori hat schon vor einigen Jahren über die Umwandlungen der Oxalsäure im Organismus berichtet [3]). Seine neuen Untersuchungen erstrecken sich auf die *Malon-*, *Bernstein- und Glutarsäure.* Malonsäure wird im Organismus oxydirt. Nach der Einnahme von Malonsäure findet sich im Harne Kohlensäure in Form von Alkalicarbonat. Bernsteinsäure geht in den Harn gar nicht über. Glutarsäure geht in den Harn nur in sehr kleinen Mengen über, der gröſste Theil wird oxydirt. Marfori hat specielle Untersuchungen angestellt, um zu erforschen, ob nach der Darreichung

---

[1]) Dies ist jedoch nicht der Fall bezüglich der allerdings ganz oberflächlich charakterisirten Peroxyde der Camphersäure und der Terephtalsäure. — [2]) Ann. chim. farm. 23, 193—203. — [3]) JB. f. 1890, S. 2251.

der Säuren der Oxalsäurereihe flüchtige Säuren entstehen und dann im Harne sich finden. Es hat sich erwiesen, daſs Einführung von 3 g einer der erwähnten Säuren keinen merkbaren Einfluſs auf die Gesammtmenge der flüchtigen Fettsäuren des Harns ausübt. *Wr.*

G. Massol. Considérations générales sur les diacides normaux de la série oxalique [1]). Für die Neutralisationswärmen der Säuren der Oxalsäurereihe ergeben sich folgende Zahlen:

C_2 : Oxalsäure	+ 58,97 cal.
C_3 : Malonsäure	+ 48,57 „
C_4 : Bernsteinsäure	+ 46,40 „
C_5 : Glutarsäure	+ 44,23 „
C_8 : Suberonsäure	+ 44,76 „
C_{10} : Sebacinsäure	+ 43,99 „
2 Mol. Essigsäure	+ 43,72 „

Die Wärmetönungen sinken demnach um so mehr, je weiter die Carboxyle von einander entfernt sind und erreichen eine untere Grenze, wo die Neutralisationswärme gleich der von 2 Mol. einer einbasischen Säure ist. Der gegenseitige Einfluſs der beiden Carboxyle ist anfangs sehr bedeutend, sinkt aber schnell und ist bei der Glutarsäure kaum noch zu bemerken. In Uebereinstimmung hiermit steht die Anhydridbildung, der die Oxalsäure und die Malonsäure nicht fähig sind, wohingegen die Bernsteinsäure leicht ein Anhydrid bildet; von da an sinkt die Fähigkeit der Anhydridbildung wieder, wie es ähnlich auch von der Lactonbildung bekannt ist. *Mr.*

R. Riechelmann. Darstellung von reiner Oxalsäure [2]). — Man krystallisirt die rohe Säure des Handels einmal aus Aether und darauf aus Wasser um. Die Lösung der Oxalsäure in Aether gelingt im Soxhlet'schen Extractionsapparat verhältniſsmäſsig rasch. Die verunreinigenden Kali- und Kalksalze bleiben bei Anwendung der Schleicher- und Schüll'schen Hülsen vollständig in diesen zurück. *Hf.*

Rümpler. Löslichkeit des Calciumoxalats [3]). — Wie früher beobachtet ist, wird das Calciumoxalat von Zuckerkalk in Lösung gehalten. Verfasser zeigt, daſs die Löslichkeit mit wachsendem Kalk-, und nicht mit steigendem Zuckergehalt zunimmt. *Ht.*

F. P. Venable and Charles Baskerville. The oxalates of zirconium [4]). — Zirkonoxalate waren bis jetzt nicht bekannt.

[1]) Bull. soc. chim. 17, 747—748. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 13. — [3]) Deutsche Zuckerind. 22, 679; Chemikerzeit. 21, Rep. 141. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 12—18.

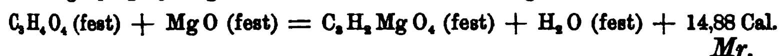
Verfasser haben basische und saure Salze, sowie einige Doppelsalze dargestellt. Ein neutrales Salz wurde nicht erhalten. Das Salz $Zr(C_2O_4)_2$, $2\,Zr(OH)_4$ fällt als gelatinöser Niederschlag aus, wenn eine schwach saure Zirkoniumchloridlösung mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt wird. Das saure Salz $Zr(C_2O_4)_2$, $C_2H_2O_4$, $8\,H_2O$ entsteht beim Lösen von Zirkoniumhydrat in Oxalsäurelösung unter Zusatz von Salzsäure und krystallisirt in kleinen körnigen oder prismatischen Krystallen. Die durch Fällen von Zirkoniumchloridlösung mit Oxalaten bereiteten Doppeloxalate besitzen die Zusammensetzung: $Zr(C_2O_4)_2$, $3\,Na_2C_2O_4$, $C_2H_2O_4$, $5\,H_2O$ resp. $[Zr(C_2O_4)_2]_2$, $(K_2C_2O_4)_2$, $C_2H_2O_4$, $8\,H_2O$ und $Zr(C_2O_4)_2$, $2\,(NH_4)_2C_2O_4$. *Ht.*

G. Grassi-Cristaldi. Ueber die Kohlenoxydspaltung des Chloroxalsäureesters [1]. — Verfasser fand, dafs auch der *Chloroxalsäure-Aethyläther* der von W. Wislicenus [2] bei dem Oxalessigester beobachteten Kohlenoxydspaltung unterliegt, indem er beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein auf ungefähr 200° erhitztes Rohr nach der Gleichung: $ClCOCOOC_2H_5 = CO + CO(-Cl, -OC_2H_5)$ in Kohlenoxyd und Chlorkohlensäure-Aethyläther gespalten wird. Diese Darstellungsweise des Chlorkohlensäureäthers möchte allen übrigen vorzuziehen sein. Der Oxalsäure-Diäthyläther zerfällt unter den gleichen Bedingungen nicht in Kohlenoxyd und Kohlensäure-Diäthyläther, sondern wird vielmehr in Kohlensäure, Aethylen, Ameisensäure, Aethyläther und Ameisensäure zersetzt. *Wt.*

G. Massol. Note sur le malonate de magnésie [3]. — Magnesiumoxyd löst sich schon in der Kälte ziemlich leicht in Malonsäure auf. Die dabei auftretenden Wärmemengen hängen von der Verdünnung ab, was auf geringe Dissociation schliefsen läfst. Eine $^1/_4$-normale Malonsäurelösung entwickelte mit Magnesiumoxyd 31,49 Cal., bei doppelter Verdünnung wurden nur 30,86 Cal. erhalten. Aus concentrirten Lösungen des Magnesiummalonats krystallisiren prachtvolle durchscheinende Krystalle des klinorhombischen Systems aus, die der Formel $C_3H_2O_4Mg\,4{,}5\,H_2O$ entsprechen und die sich leicht in Wasser unter Wärmebindung von 2,97 Cal. pro Grammmolekül lösen. Bei 100° entweicht ein Theil des Wassers und es bleibt ein Salz, $C_3H_2MgO_4\,2\,aq$, zurück, das sich nur schwierig unter Wärmeentwickelung von 1,75 Cal. in Wasser auflöst. Dies letzte Hydrat wird auch beim Eindampfen

[1] Gazz. chim. ital. 27, I, 27—34. — [2] Ber. 27, 792. — [3] Bull. soc. chim. 15, 1103.

der Lösungen bei 90 bis 100° in krystallinen Krusten erhalten. Bei 200 bis 210° wird alles Wasser abgegeben und das zurückbleibende wasserfreie Salz besitzt eine beträchtliche Lösungswärme (1/8-normale Lösung liefert 12,92 Cal.). Für die Bildungswärme von $MgO_4H_2C_3$ ergiebt sich so die Gleichung:



$C_3H_4O_4$ (fest) + MgO (fest) = $C_3H_2MgO_4$ (fest) + H_2O (fest) + 14,88 Cal.

Mr.

G. Massol. Note sur le malonate de zinc[1]). — Für die Auflösung von trockenem Zinkoxyd in Malonsäurelösungen ergiebt sich folgende Gleichung:



ZnO (fest) + $C_3H_4O_4$ (1/4-normal) = $C_3H_2O_4Zn$ (gelöst) + H_2O + 15,37 Cal.

Aus der Lösung scheiden sich beim Eindampfen sehr schöne, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems von der Zusammensetzung $C_3H_2ZnO_4$ 2,5 H_2O ab. Löst man von ihnen 1 g-Mol. (212 g) in 6 Litern Wasser, so wird dabei 1,48 Cal. Wärme gefunden. Beim Trocknen bei 100° wird das Salz $C_3H_2O_4Zn.H_2O$ erhalten, das beim Auflösen 4,79 Cal. entwickelt. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes, das man bei 150° erhält, beträgt 5,65 Cal. Bei 160° tritt Zersetzung ein. Die Bildungswärme des wasserfreien Zinkmalonats entspricht der Gleichung:



$C_3H_4O_4$ (fest) + ZnO (fest) = $C_3H_2ZnO_4$ (fest) + H_2O (fest) + 6,66 Cal.

Die Bildungswärme des Zinkmalonats ist also bedeutend kleiner, als die des Magnesiummalonats. *Mr.*

L. T. C. Schey. Einige Derivate der Aethylmalonsäure[2]). — Der Aethylmalonsäureester siedet bei 203°. Durch längere Einwirkung von salzsaurem Methylamin geht dieser Ester in das *Dimethylamid* der Aethylmalonsäure, $C_2H_5.CH[CO.NH(CH_3)]_2$, über. Aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt es bei 177°. Wird ein Strom von trockenem Dimethylamin durch eine Lösung des Chlorids der Säure in Aether geleitet, so resultirt das *Tetramethylamid*, $C_2H_5.CH[CO.N(CH_3)_2]_2$, das in den meisten Solventien leicht löslich ist und bei 76,5° schmilzt. *Ht.*

Richard S. Curtiss. On some Malonic Acid Derivatives[3]). — Läſst man auf die Halogensubstitutionsproducte des Malonsäureesters alkoholisches Ammoniak einwirken, so werden zunächst die Ester in Amide übergeführt, ehe eine Substitution des Halogens stattfindet. Wendet man jedoch eine schwächere Base als das Ammoniak, beispielsweise Anilin, an, so gelingt es, zunächst

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 1104. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 356—360. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 691—701.

das Halogen zu verdrängen. — Bei der Einwirkung von 3 Mol. Anilin auf 1 Mol. Brommalonsäureester entsteht neben bromwasserstoffsaurem Anilin der Anilidomalonsäureester, $C_6H_5NH-CH(COOC_2H_5)_2$. Dieser Ester bildet grünlichweifse, monokline Krystalle von bitterem Geschmack; Schmelzp. 44 bis 45°, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, löslich in Kalilauge. In trocken-ätherischer Lösung entsteht mit Salzsäuregas ein Niederschlag einer farblosen, in viel Aether löslichen krystallinischen Verbindung. Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht ein Natriumsalz. In Chloroformlösung wird 1 Mol. Brom unter geringer Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen. Durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird der Anilidomalonsäureester beim Erhitzen auf 95 bis 100° in Ligroinlösung oxydirt zu Dianilidomalonsäureester, $(C_6H_5NH)_2N(COOC_2H_5)_2$; Rosetten weifser, seidenglänzender Nadeln, Schmelzp. 117 bis 118°. Dieselbe Verbindung erhielt der Verfasser, als er Dibrommalonsäureester mit 5 Mol. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbrachte; sie ist leicht löslich in Aether, Aceton, Anilin, Tetrachlorkohlenstoff und Essigäther, ziemlich löslich in Alkohol, wenig löslich in Ligroin; durch Natronlauge ist sie schwer zu verseifen, Natriumäthylat in alkoholischer Lösung giebt ein Natriumsalz. Durch Quecksilberoxyd wird die Verbindung nicht oxydirt, beim Erhitzen mit Anilin auf 100 bis 120° im Rohr wird kein Dianilidomalonanilid gebildet. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrommalonsäureester wurde untersucht in der Absicht, Diäthoxymalonsäureäthylester zu bekommen. Es entstehen bei dieser Reaction stets mehrere Verbindungen neben einander. Aufser Diäthoxymalonsäureester erhält man Natriumcarbonat, Aethylcarbonat und bromirte Methanderivate, wahrscheinlich Bromoform. Die beste Ausbeute an Diäthoxymalonsäureester bekommt man, wenn man 95,8 g Dibrommalonsäureester in 30 ccm Alkohol zu einer Lösung von 13,8 g Na in 225 ccm Alkohol tropfen läfst. Läfst man dagegen umgekehrt die Natriumäthylatlösung zu der des Dibrommalonsäureesters tropfen, so erhält man Acetylentetracarbonsäureester und Aethylcarbonat, aber keinen Diäthoxymalonsäureester. Die bei der Reaction stets entstehenden bromirten Methanderivate wirken auf Anilin ein, weshalb man immer einen Geruch nach Phenylisocyanat wahrnimmt. Der Diäthoxymalonsäureester ist ein dickes Oel, das beim Abkühlen in rhombischen Prismen krystallisirt; aus Alkohol erhält man durchsichtige Nadeln vom Schmelzp. 43 bis 44°, Siedep. 225°. Der Ester ist

leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Anilin; schwer löslich in Ligroin. Mit Natriumäthylat erhält man ein Natriumsalz. — Das Aethylcarbonat, $CO(C_2H_5O)_2$, siedet bei 127 bis 129°. Der Acetylentetracarbonsäureester, $(COOC_2H_5)_2C:C(COOC_2H_5)_2$, bildet farblose, monokline Prismen, die bei 56 bis 57° schmelzen. *Bru.*

P. M. Tanatar. Ueber das bernsteinsaure Hydroxylamin und eines seiner Zersetzungsproducte [1]). — Das aus Baryumsuccinat und Hydroxylaminsulfat dargestellte bernsteinsaure Hydroxylamin krystallisirt in rhombischen Krystallen, die sich leicht in heifsem Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aether, Benzol lösen. Beim Erwärmen wird Stickstoff abgespalten und es resultirt eine dicke farblose Flüssigkeit, die aus Methylalkohol in fester Form auskrystallisirt und der Zusammensetzung nach die folgende Verbindung ist: $COONH_4.CH_2.CH_2.CO.N{=}N.CO.CH_2.CH_2.COOH$. Aus der Säure stellte der Verfasser Salze dar. Reductionsversuche mit Zink und Natriumamalgam führten zu keinen bestimmten Resultaten. *Br.*

S. Tanatar. Bernsteinsaures Hydroxylamin und eines seiner Zersetzungsproducte [2]). — Das schon früher vom Verfasser untersuchte bernsteinsaure Hydroxylamin und dessen Derivate (vgl. vorstehendes Referat) wird ausführlicher beschrieben. Nebst der krystallographischen Untersuchung, die die Zugehörigkeit des Salzes zum rhombischen System ergab, wurde das Molekulargewicht in wässeriger Lösung bestimmt (das Salz ist hierbei in drei Ionen gespalten) und seine Lösungswärme gemessen (sie beträgt — 10,646 cal.). Die dem früher beschriebenen, bei der Zersetzung des Salzes entstehendem Ammonsalz, $COONH_4.CH_2.CH_2.CON{=}N.CO.CH_2.CH_2.COOH$, entsprechende Säure wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Lösung des Salzes gewonnen; sie schmilzt bei 82 bis 83°, giebt beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien Hydroxylamin und Bernsteinsäure, reducirt Fehling'sche Lösung und heifse ammoniakalische Silbernitratlösung. An Salzen werden beschrieben: das Silbersalz (schwer löslich in Wasser und zersetzlich), dessen Doppelsalz mit Silbernitrat (explodirt beim Erhitzen), das Calcium- und das Baryumsalz. Aus dem sauren Ammonsalz entsteht mit concentrirter Barytlösung ein complicirt zusammengesetztes Baryumsalz. *Br.*

P. Walden. Ueber stereoisomere Chlorbrombernstein-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 214; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 339. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 318—327; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 659.

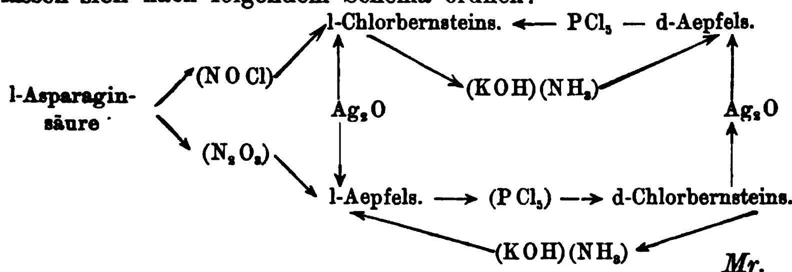
säuren [1]). I. Die Darstellung der activen Chlorbrombernsteinsäuren ist nicht gelungen, wohl aber die der beiden inactiven, racemischen Formen. Die Bromirung der d-Chlorbernsteinsäure verläuft nicht ganz glatt, indem neben der fumaroiden Chlorbrombernsteinsäure auch Dibrombernsteinsäure entsteht. Reine *fumaroide Chlorbrombernsteinsäure*, $CO_2H.CHCl.CHBr.CO_2H$, wurde durch Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 125 bis 140° erhalten. Sie schmilzt bei 235 bis 237° und zerfällt bei der Destillation in Bromwasserstoff und Chlormaleïnsäureanhydrid. Mit Wasser erhitzt, liefert die Säure ein Gemisch aus Chlorfumarsäure und Chlormaleïnsäure. Mit methylalkoholischem Kali erwärmt, resultirt ein Gemenge von Traubensäure und Mesoweinsäure im Verhältnifs 1:3. Der aus Chlorfumarsäureester erhaltene *Chlorbrombernsteinsäureäthylester* krystallisirt in federförmig gruppirten Nadeln, die bei 59 bis 60° schmelzen. — Die Darstellung der *maleïnoiden Chlorbrombernsteinsäure* aus Chlormaleïnsäure und Bromwasserstoff-Eisessig gelang nicht. Sie wurde aber aus Maleïnsäureanhydrid direct erhalten, wenn dieses einige Stunden unter Abkühlung im Sonnenlicht mit einer Lösung von Brom in Chloroform, die mit Chlorgas gesättigt war, in Berührung gelassen wurde. Das Anhydrid geht in Lösung und man erhält das *Chlorbrombernsteinsäureanhydrid* in Form körniger Krystalle vom Schmelzp. 78°. Beim Auflösen in kaltem Wasser geht es in maleïnoide Chlorbrombernsteinsäure über, die leicht löslich ist und bei 165° schmilzt und sich zersetzt. Ihr *Aethylester* ist flüssig. Mit Phosphorpentoxyd erhitzt, geht die Säure in Chlormaleïnsäureanhydrid über und liefert bei andauerndem Kochen mit Wasser Chlorfumarsäure und lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in die fumaroide Chlorbrombernsteinsäure um. Mit methylalkoholischem Kali liefert sie, wie die fumaroide Säure, ein Gemisch von Traubensäure und Mesoweinsäure, die letztere in überwiegender Menge. *Ht.*

P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden [2]). III. — Verfasser hat aus demselben activen Halogenderivat durch directen Ersatz des Halogens durch den gleichen Substituenten ohne die Bildung von Zwischenproducten, sowohl das rechts-, als auch das linksdrehende Hydroxylderivat erhalten. Behandelt man l-Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung mit 1 bis 2 Mol. Silbercarbonat und dampft ein, so erhält man nach Zusatz von Salzsäure und Filtriren ein Filtrat, welches l-Aepfelsäure enthielt,

---

[1]) Ber. 30, 2883—2888. — [2]) Daselbst, S. 3146—3151.

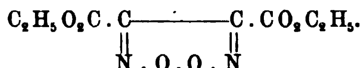
die durch alkalische Uransalzlösung genau so wie die natürliche Aepfelsäure in Bezug auf die Drehung beeinflufst wurde. Aus l-Chlorbernsteinsäure wurde analog eine Aepfelsäure erhalten, die nach dem Verestern und Acetyliren einen Acetyläpfelsäuremethylester liefert, dessen Drehung der des synthetischen l-Acetyläpfelsäuredimethylesters analog war. Bei der Verseifung dieses Esters wurde l-Aepfelsäure zurück erhalten; eine Inversion tritt demnach beim Acetyliren nicht ein. Ebenso wurde aus α-Chlorbernsteinsäure α-Aepfelsäure erhalten. Nimmt man den Ersatz von Halogen anstatt mit Silbercarbonat oder Silberoxyd mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge vor, so treten je nach den Bedingungen entweder ungesättigte Verbindungen auf oder es entstehen Oxysäuren von entgegengesetztem Drehungssinn. Werden 5 g d-Chlorbernsteinsäure in 10 g absolutem Alkohol mit 4 Mol. Kalihydrat in 30 g Alkohol mehrere Stunden bei 60° digerirt, so resultirt völlig inactive Fumarsäure. Ebenso reagirt l-Brombernsteinsäure beim Digeriren bei 30 bis 45°. 4 proc. Natriumamalgam wirkt in alkoholischer Lösung auf l-Brombernsteinsäure unter Bildung völlig inactiver Bernsteinsäure. Verringert man die Concentration des Alkalis, so kann die Ersetzung des Halogens durch Hydroxyl erreicht werden. Zu dem Zwecke wurden 15 g d-Chlorbernsteinsäure in 120 ccm Methylalkohol und 20 g KOH in 180 ccm Methylalkohol auf 60 bis 70° erwärmt. Die so erhaltene Lösung hatte vor dem Erwärmen die Drehung $[\alpha]_D = +30°$. Unter Ausscheidung von Salz nimmt die Rechtsdrehung beim Erwärmen ab und geht schliefslich in Linksdrehung über. Aus der Reactionsmasse wurden 7 g l-Aepfelsäure und 5 g Fumarsäure isolirt. In analoger Operation wurden aus 15 g reiner l-Chlorbernsteinsäure neben 6 g Fumarsäure 6 g d-Aepfelsäure erhalten. Ebenso wie die mäfsig concentrirte Kalilauge wirkt auch wässerige Kalilauge und Barythydrat. Auch die l-Brombernsteinsäure geht mit Alkali in d-Aepfelsäure über. Die vom Verfasser entdeckten Umwandlungen lassen sich nach folgendem Schema ordnen:



Mr.

Heinrich Brunner und Ernest Chuard. Ueber Monojodbernsteinsäure [1]). — Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Jod und Quecksilberoxyd oder leichter durch Einwirkung von Jodkalium auf Monobrombernsteinsäure haben die Verfasser die Jodbernsteinsäure erhalten, jedoch nur in geringen Mengen. Die Säure ist sehr unbeständig und wurde deswegen nicht als solche, sondern als basisches *Bleimonojodsuccinat*, $C_4H_3Pb_2JO_5$, isolirt. Dieses ist identisch mit dem von den Verfassern gelegentlich ihrer Studien über die Absorption des Jods durch die Pflanzensäfte erhaltenen und als Jodsuccinat beschriebenen Salze. *Ht.*

Walter Beckh. Zur Constitution des Einwirkungsproductes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther [2]). — Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester erhielt Pröpper [3]) den sogenannten Oximidoessigester, $C_4H_7NO_3$; Cramer [4]) zeigte später, dafs die Formel der Verbindung in $C_8H_{10}N_2O_6$ abzuändern ist, und betrachtete sie als *Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester*,



Verfasser fand die letztere Formel bei der Synthese der Verbindung bestätigt. Aus dem Silbersalz der $\beta\beta$-Dioximidobernsteinsäure von Söderbaum [5]) wurde mit Aethyljodid der Diäthylester dargestellt. Mit geringerer Ausbeute entsteht der Ester auch bei der Behandlung von Dioxobernsteinsäureester mit einer methylalkoholischen Lösung von 2 Mol. Hydroxylamin. Der *$\beta\beta$-Dioximidobernsteinsäurediäthylester*, $C_2(NOH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein weifses krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 162°, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Wenn der Ester in ätherischer Lösung unter Kühlung mit Salpetrigsäureanhydrid behandelt wird, so wird er zu Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester oxydirt, der sich mit Pröpper's Oximidoessigester identisch erwies. In reinem Zustande siedet der Ester unter 10 mm Druck unzersetzt bei 159°; aber schon bei 40 bis 50 mm Druck tritt Zersetzung ein. Zur weiteren Identificirung der beiden Verbindungen wurden noch die Ammoniumsalze $C_8H_{10}N_2O_6$, $2\,NH_4OH$ dargestellt. Das Salz ist fast weifs und zersetzt sich bei 200 bis 205°. *O. H.*

W. A. Bone und W. H. Perkin jun. Die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren [6]). — Die *symmetrischen Dimethylbern-*

[1]) Ber. 30, 200—201. — [2]) Daselbst, S. 152—156. — [3]) JB. f. 1883, S. 1037. — [4]) JB. f. 1892, S. 1382. — [5]) JB. f. 1891, S. 1176. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 253—268.

steinsäuren wurden einmal aus dem *αα*-Dimethylcyanbernsteinsäure-Aethyläther durch Erhitzen desselben in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure, und ferner durch Einwirkung von *α*-Brompropionsäure-Aethyläther auf Natriummethylmalonsäure-Aethyläther, Verseifen des hier erhaltenen Productes mit alkoholischem Kali und Erhitzen der so gewonnenen dreibasischen Säure auf 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung dargestellt. Der *αα*-Dimethylcyanbernsteinsäure-Aethyläther wurde nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Cyankalium auf *α*-Brompropionsäure-Aethyläther in alkoholischer Lösung als hellgelbes, unter 80 mm Druck zwischen 195 und 200° siedendes Oel gewonnen. Derselbe wurde mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt, so viel Eisessig zugegeben, bis das Oel völlig gelöst ist, und das Gemisch längere Zeit am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Lösung beim Eindunsten zuerst die *Trans-dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 209° und aus der Mutterlauge dann die *Cis-Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 129° aus. Ihre Darstellung auf dem oben schon angegebenen zweiten Wege geschah in der Weise, dafs Methylmalonsäure-Aethyläther (44 g) nach dem Vermischen mit einer kalten Lösung von Natrium (6 g) in absolutem Alkohol (75 g) mit *α*-Brompropionsäure-Aethyläther (45 g) versetzt, das hierbei entstehende ölige Product mit alkoholischer Kalilauge verseift, und die so gewonnene Säure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 200° erhitzt wurde. Der Erhitzungsrückstand wurde mit heifsem Wasser aufgenommen und aus der Lösung schied sich beim Eindampfen auch hier zuerst die *Trans-Dimethylbernsteinsäure* vom Schmelzp. 209° und aus der Mutterlauge dann die *Cis-Dimethylbernsteinsäure* vom Schmelzp. 129° aus. Die auf beiden Wegen gewonnenen Säuren erwiesen sich als völlig identisch. Die *Trans-Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, ist in Benzol, Chloroform und Aether fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser ziemlich leicht und in Alkohol und Aether leicht löslich. Die *Cis-Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, ist in heifsem Benzol und Chloroform leichter löslich wie die Transsäure und in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Salze gleichen völlig denen der Transsäure, nur sind ihr Calcium-, Blei- und Silbersalz in Wasser weniger löslich wie die entsprechenden Salze

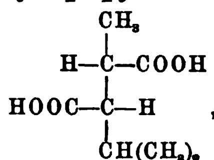
[1]) JB. f. 1896, S. 795.

der Transsäure. So gelingt auch eine Trennung der beiden Säuren vermittelst ihrer Calciumsalze. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° wird die Trans-Dimethylbernsteinsäure zum geringen Theile in die Cis-Dimethylbernsteinsäure, die Cis-Dimethylbernsteinsäure aber zum gröfsten Theile in die Trans-Dimethylbernsteinsäure umgewandelt. Durch Erhitzen auf 210 bis 215° werden die beiden Dimethylbernsteinsäuren in das bei 87° schmelzende Anhydrid der Cis-Dimethylbernsteinsäure übergeführt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verwandelt sich die Trans-Dimethylbernsteinsäure unvollständig in das Anhydrid der Cis-Dimethylbernsteinsäure, während diese hierbei vollständig in ihr Anhydrid übergeht. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid verwandelt sich die Trans-Dimethylbernsteinsäure in ihr *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$, welches bei 43° schmilzt, beim Lösen in Wasser wieder die Trans-Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzp. 209° liefert, aber beim längeren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das bei 87° schmelzende Anhydrid der Cis-Dimethylbernsteinsäure umgewandelt wird. Die Cis-Dimethylbernsteinsäure geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid und ebenso auch mit Essigsäureanhydrid in ihr *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$, über, welches bei 87° schmilzt und beim Lösen in heifsem Wasser wieder die Cis-Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzp. 129° liefert. *Wt.*

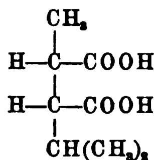
W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und P. F. Thorpe. Cis- und Trans-Methylisopropylbernsteinsäure[1]. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Cis- und Trans-Methylisopropylbernsteinsäure diente der *Isopropyläthantricarboxylsäure-Aethyläther*, $(CH_3-, CH_3-)CH-CH[-COOC_2H_5, -CH(COOC_2H_5)_2]$, welcher in der Weise gewonnen wurde, dafs 23 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit 160 g Malonsäure-Aethyläther versetzt und der so gewonnene Natriummalonsäure-Aethyläther mit 209 g α-Bromisovaleriansäure-Aethyläther behandelt wurde. Er bildet ein unter 37 mm Druck bei 180 bis 182° siedendes Oel, und die aus ihm durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Isopropyläthantricarboxylsäure geht beim Erhitzen auf 200° unter Kohlensäureabspaltung in Isopropylbernsteinsäure über. Der mit einer Lösung von 13,3 g Natrium in 133 g absolutem Alkohol versetzte Isopropyläthantricarboxylsäure-Aethyläther (166 g) wurde durch Behandeln mit Jodmethyl (95 g) in den unter 80 mm Druck bei 200 bis 210°

[1]) Chem. Soc. J. 69, 270—287.

siedenden *Isopropylmethyläthantricarboxylsäure-Aethyläther*, (CH_3–, CH_3–) CH–CH [–$COOC_2H_5$, –C (CH_3) ($COOC_2H_5$)$_2$], übergeführt, welcher mit alkoholischem Kali verseift wurde. Die hierbei entstehende Tricarboxylsäure spaltet schon bei ihrer Abscheidung aus dem Kaliumsalze mit Salzsäure theilweise Kohlensäure ab und verwandelt sich beim Erhitzen auf 200° in ein Gemisch von Cis- und Trans-Methylisopropylbernsteinsäure, welche Säuren durch Destillation mit Wasserdampf in einer 50 proc. Schwefelsäurelösung getrennt werden, indem die Cis-Methylisopropylbernsteinsäure hierbei mit den Wasserdämpfen übergeht, während die Trans-Methylisopropylbernsteinsäure im Rückstande hinterbleibt. Die *Trans-Methylisopropylbernsteinsäure*:



krystallisirt aus Wasser in langen, flachen Nadeln, schmilzt bei 174 bis 175° und geht beim Erhitzen auf 190° in ihr *Anhydrid* über. Sie ist in heifsem Wasser, Aether und Essigäther leicht, in Petroläther und Chloroform schwer, in kaltem Wasser und Benzol fast nicht löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° nur 0,64 Thle. der Säure. Das *Silbersalz* hat die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4Ag_2$. Bei der Destillation unter vermindertem Druck liefert die Trans-Methylisopropylbernsteinsäure ein Gemisch der Anhydride der Trans- und Cis-Säure und auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° wird die Transsäure ungefähr zur Hälfte in die Cis-Säure übergeführt. Die *Cis-Methylisopropylbernsteinsäure*:



scheidet sich beim Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Salzsäure in mikroskopischen Nadeln aus, schmilzt bei 125 bis 126° und verwandelt sich beim Erhitzen auf 140° in ihr Anhydrid. Sie ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,43 Thle. der Säure. Das *Silbersalz* hat die gleiche Zusammensetzung wie das der Trans-Säure. Bei der Destillation unter vermindertem Druck liefert die Cis-Säure nur

ihr eigenes Anhydrid. Das *Anhydrid* der *Trans-Methylisopropylbernsteinsäure*, $C_8H_{12}O_3$, welches am leichtesten durch Erhitzen der Säure auf 190° oder auch durch Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird, siedet unter 20 mm Druck bei 140 bis 145° und krystallisirt aus Petroläther in langen, seideglänzenden, bei 46° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit Wasser löst es sich wieder zu der Trans-Säure, auch bei der Destillation unter vermindertem Druck bleibt es unverändert. Wird es dagegen bei gewöhnlichem Luftdruck gekocht, so wird es vollständig in die Cis-Modification umgewandelt. Das beim Erhitzen der Cis-Säure mit Essigsäureanhydrid entstehende *Anhydrid* der *Cis-Methylisopropylbernsteinsäure*, $C_8H_{12}O_3$, scheint bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein, es bildet ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 138 bis 140° siedendes Oel. Das Trans-Anhydrid wird beim Erhitzen in Benzollösung mit Anilin in die *Trans-Anilidomethylisopropylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2CH[-COOH, -CH(CH_3)CONHC_6H_5]$, übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wieder die ursprüngliche Trans-Säure liefert. Die auf dieselbe Weise aus dem Cis-Anhydrid gewonnene *Cis-Anilidomethylisopropylbernsteinsäure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grofsen, bei 153° schmelzenden prismatischen Nadeln und liefert beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wieder die Cis-Säure. Beide Anilidosäuren verwandeln sich aber beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte in ein und dasselbe *Methylisopropylsuccinanil*, $(C_3H_7-CH-CO-, CH_3-CH-CO-)NC_6H_5$, welches glänzende, bei 85° schmelzende Tafeln bildet. Bei der Einwirkung von α-Bromisovaleriansäure-Aethyläther auf die Natriumverbindung des Methylmalonsäure-Aethyläthers in Xylollösung werden Cis- und Trans-Methylisopropylbernsteinsäure in annähernd gleichen Mengen gebildet, dagegen entsteht die Cis-Methylisopropylbernsteinsäure allein, wenn man α-Bromisovaleriansäure-Aethyläther auf die Natriumverbindung des Methylmalonsäure-Aethyläthers in alkoholischer Lösung einwirken läfst.

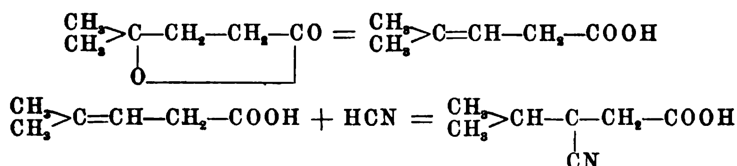
Wt.

Edmond Blaise. Einwirkung von Cyankalium auf 1,4-Lactone[1]). — In Analogie mit der von W. Wislicenus[2]) beschriebenen Bildung von Nitrilsäuren beim Erhitzen von 1,4-Lactonen mit Cyankalium versuchte Verfasser die Synthese der Dimethyl-

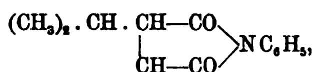
---

[1]) Compt. rend. **124**, 89—91; Bull. soc. chim. [3] **15**, 1238. — [2]) JB. f. 1885, S. 1646 f.; f. 1886, S. 1663 f.

2,2-pentandisäure, ausgehend vom Isocaprolacton (Methyl-2-pentanolid-2,5) auszuführen. Die Reaction verlief jedoch unter Bildung von Isopropylbernsteinsäure nach folgender Gleichung:



Die bei dieser Reaction stattfindende Umlagerung des Lactons in die entsprechende ungesättigte Säure ist jedoch nicht allgemein, denn bei Behandlung des Valerolactons mit Cyankalium entsteht α-Methylglutarsäure. — Zur Ausführung der Reaction werden 10 g des bei 205 bis 207° siedenden Isocaprolactons (durch Oxydation von Isocapronsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten) während fünf Stunden mit 8 g gepulvertem Cyankalium im Einschlufsrohr auf 270 bis 280° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, zur Entfernung des unangegriffenen Lactons mit Aether ausgeschüttelt, mit Thierkohle entfärbt und mit 15 g Kalihydrat verseift. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird die gebildete zweibasische Säure mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Aethylchlorid in das bei 240 bis 250° siedende Anhydrid verwandelt. Dieses wird durch Erhitzen mit Anilin in das *Phenylamidderivat*, $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H).CO.NHC_6H_5$, Blättchen vom Schmelzp. 142 bis 144°, übergeführt. Durch Erhitzen des Phenylamids bis zum Siedepunkt entsteht *Isopropylbernsteinsäureanil*,



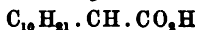
welches aus Alkohol in Gestalt weifser Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96° erhalten wird. Aus dem Phenylamid entsteht beim Kochen mit Salzsäure die bei 118° schmelzende *Isopropylbernsteinsäure*. Mit dieser Säure ist in ihren Eigenschaften und in Bezug auf die angeführten Derivate die aus Camphersäure beim Schmelzen mit Kali entstehende Isopropylbernsteinsäure identisch. — Die Synthese der Dimethyl-2,2-pentandisäure soll durch Einwirkung von Cyankalium auf den γ-Bromisocapronsäureäthylester (Brom-2-methyl-2-pentansäureäthylester), $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, und Verseifung des auf diesem Wege erhaltenen Nitrils versucht werden. *Hr.*

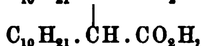
K. Auwers. Untersuchungen über substituirte Bernstein-

säuren [1]). — Verfasser hat früher [2]) eine Zusammenstellung sämmtlicher aliphatischer Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_4$ gegeben. Von den 24 theoretisch möglichen Säuren waren 19 mit Sicherheit bekannt. Es lagen aber über die Methyläthylbernsteinsäuren widersprechende Angaben vor. Verfasser hat gemeinschaftlich mit R. Fritzweiler diese Säuren einer neuen Untersuchung unterworfen. Die *symmetrischen Methyläthylbernsteinsäuren* wurden aus dem durch Umsetzung zwischen Natriummethylmalonsäureester und α-Bromsäurebutterester gebildeten Tricarbonsäureester gewonnen. Darstellung und Trennung der beiden stereoisomeren Säuren werden ausführlich beschrieben. Die höher schmelzende, die *fumaroide* Säure, besitzt die früher angegebenen Eigenschaften, schmilzt bei 180°. Ihr Calciumsalz fällt nicht in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen aus und ist wasserfrei. Die *malenoide* Säure krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln, schmilzt bei 101 bis 102° und spaltet bei etwa 160° Wasser ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 15,6 Thle. Säure und sie ist also fünf- oder sechsmal löslicher als die fumaroide Säure. Das Calciumsalz ist auch hier in der Hitze schwerer löslich, fällt aber doch schon in der Kälte aus. Die Säuren lassen sich wie die übrigen s-Dialkylbernsteinsäuren in einander umwandeln. Beim Destilliren bildet sich aus der fumaroiden Säure stets etwas malenoide Säure. Beim dreistündigen Sieden oder beim Erhitzen während acht bis zwölf Stunden auf 210 bis 220° ist die Umwandlung eine nahezu vollständige. Acetylchlorid lagert nicht um. Werden die Säuren mit Salzsäure im Rohr auf 180 bis 220° erhitzt, so entsteht ein Gleichgewichtsverhältnifs, bei dem die fumaroide Säure bei weitem überwiegt. Zur weiteren Charakterisirung der Säuren wurden Anilin- und Toluidinderivate dargestellt. Zur Darstellung der Tolilsäuren wurden benzolische Lösungen des Anhydrids mit p-Toluidin vermischt, während die Tolile durch Digestion der Tolilsäuren mit Acetylchlorid erhalten werden. Die *p-Tolilsäure* der *fumaroiden* Säure schmilzt bei 175 bis 176°, das *Tolil* bei 109 bis 110°. Bei hoher Temperatur entsteht ein isomeres, bei 86 bis 89° schmelzendes Tolil. Die *Anilsäure* schmilzt bei 164 bis 165°, das *Anil* bei 103 bis 104°. Von Derivaten der *maleïnoiden* Säure wurden dargestellt: *p-Tolilsäure*, Schmelzp. 147 bis 148°; *p-Tolil*, welches eigenthümlicher Weise identisch mit dem aus der fumaroiden Säure ist, obgleich die Säuren verschiedene Anhydride liefern; *Anilsäure*, Schmelzp. 139 bis 140°; *Anil*, iden-

[1]) Ann. Chem. 298, 147—181. — [2]) JB. f. 1896, S. 774.

tisch mit dem der fumaroiden Säure; *β-Naphtilsäure*, die als Gemisch zweier Verbindungen erhalten wurde, und *β-Naphtil* vom Schmelzp. 159 bis 160°. Die *as-Methyläthylbernsteinsäure* wurde durch Bromiren der Methyläthylessigsäure und Einwirkung des Esters der bromirten Säure auf Natriummalonsäureester dargestellt. Um von gleichzeitig gebildeten Glutarsäuren befreit zu werden, wurde das Gemisch der frei gemachten Säuren auf 200° erhitzt und das Anhydrid im Vacuum abdestillirt, wobei die Glutarsäuren zurückbleiben. Die Säure, welche bei 104° schmilzt, zeigte sich beim genauen Vergleich vollkommen identisch mit der Bauer-Hell'schen Isopimelinsäure [1]). Die Löslichkeit derselben beträgt auf 100 Thle. Wasser bei 15° 15,4 Thle. Säure. Für ihre elektrische Leitfähigkeit fand P. Walden bei beiden Säuren Zahlen, aus denen sich $K = 0{,}0095$ ergiebt. Das Calciumsalz krystallisirt mit 1, nicht mit 2 Mol. Wasser, wie angegeben worden ist. Die *Anilsäure* schmilzt bei 168 bis 169°, das *Anil* bei 60 bis 61°, die *p-Tolilsäure* bei 162°, das *p-Tolil* bei 64 bis 65°, die *β-Naphtilsäure* bei 179° und das *β-Naphtil* bei 96 bis 97°. Die aus Amylen entstehende Pimelinsäure hat Verfasser in Gemeinschaft mit F. Mayer untersucht und vollkommen identisch mit der Isopropylbernsteinsäure gefunden. Ihre *p-Tolilsäure* schmilzt bei 143°. Weiter hat Verfasser gemeinschaftlich mit F. Betteridge aus α-Bromlaurinsäureester durch Behandlung mit fein vertheiltem Silber die symmetrischen *Bidecylbernsteinsäuren*,


$C_{10}H_{21}.CH.CO_2H$


$C_{10}H_{21}.CH.CO_2H$,

dargestellt. Das entstandene Säuregemisch enthielt zwei Säuren. Die h-Bidecylbernsteinsäure bildet Nadeln, schmilzt bei 134° und ist leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in kochendem Ligroin und fast unlöslich in Wasser. Die n-Bidecylbernsteinsäure krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 74° und ist leicht löslich in Ligroin und den übrigen organischen Lösungsmitteln, dagegen fast unlöslich in Wasser. *Ht.*

C. Montemartini. Ueber γ-Ketonsäuren [2]). — Aus der β-Methyllävulinsäure wollte Verfasser α, β, β-Trimethylglutarsäure darstellen, nämlich durch Behandlung mit Natriumäthylat und Jodmethyl, dann Addition von Blausäure, sowie Verseifen und Reduction des Productes. Er erhielt aber ein Gemisch von α, β-Dimethylglutarsäure und Methylbernsteinsäure. Um die Reaction

[1]) JB. f. 1878, S. 733; Ber. 24, 1389. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 176—182.

zu erklären, unternimmt Verfasser die Untersuchung des ersten Zwischenproductes. Er theilt vorläufig mit, dafs bei Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodmethyl auf β- und α-Methyllävulinsäure, sowie auch auf Lävulinsäure (Ester?) Producte entstehen, die bei 200 bis 210° sieden und die neuen, noch nicht mit Erfolg analysirten Verbindungen enthalten. *Ht.*

W. H. Perkin jun. α-Isopropylglutarsäure [1]. — Verfasser fand, dafs der durch Bromiren von Methylisopropylessigsäure in Gegenwart von Phosphor und Eintragen des Productes in Alkohol entstehende und unter 100 mm Druck constant bei 130° siedende *Methylisopropyl-α-bromessigsäure-Aethyläther*, $(CH_3)_2CHC(CH_3)BrCOOC_2H_5$, beim Erhitzen mit Chinolin nach den Gleichungen

I. $(CH_3)_2CHC(CH_3)BrCOOC_2H_5 = (CH_3)_2CH—C=CH_2—COOC_2H_5 + HBr$;

und

II. $(CH_3)_2CHC(CH_3)BrCOOC_2H_5 = (CH_3)_2C=C(CH_3)COOC_2H_5 + HBr$

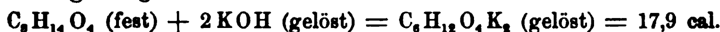
in ein Gemisch von *α-Isopropylacrylsäure-Aethyläther* und *Trimethylacrylsäure-Aethyläther* übergeführt wird, welche Ester mit alkoholischem Kali zu den entsprechenden Säuren verseift werden, wobei noch Methylisopropyl-α-hydroxyessigsäure in geringer Menge entsteht. Die *α-Isopropylacrylsäure*, $(CH_3)_2CH–C=CH_2–COOH$, wurde noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Die *Trimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C=C(CH_3)COOH$, krystallisirt in farblosen, bei 71° schmelzenden Prismen und verbindet sich mit Brom zu der bei 190° schmelzenden *αβ-Dibromtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2CBr–CBr–(CH_3)COOH$, und mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu der bei 79° schmelzenden *β-Bromtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2CBr–CH(CH_3)COOH$, und der bei 81° schmelzenden *β-Jodtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2CJ–CH(CH_3)COOH$. Die *Methylisopropyl-α-hydroxyessigsäure*, $(CH_3)_2CH–C(OH)–CH_3–COOH$, krystallisirt in farblosen, bei 75 bis 76° schmelzenden Prismen. Wird das beim Erhitzen von Methylisopropyl-α-bromessigsäure-Aethyläther mit Chinolin entstehende Estergemisch mit Natriummalonsäureester behandelt, so erhält man *Isopropylpropantricarboxylsäure-Aethyläther*, $(CH_3)_2–CH–CH(COOC_2H_5)–CH_2–CH(COOC_2H_5)_2$, als dickes, farbloses, unter 45 mm Druck constant bei 209° siedendes Oel. Die durch Verseifen aus dem Ester gewonnene *Isopropylpropantricarboxylsäure* schmilzt bei 165° und geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in die *α-Isopropylglutarsäure*, $(CH_3)_2CH–CH(COOH)–CH_2–CH_2–COOH$, über. Dieselbe schmilzt bei 94 bis 95° und ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der ihr isomeren,

[1]) Chem. News 74, 107—108.

von Balbiano[1]) beschriebenen $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure, COOH $-CH_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)COOH$. Der *α-Isopropylglutarsäureester* siedet unter 45 mm Druck bei 158 bis 160°; das α-Isopropylglutarsäureanhydrid, $C_8H_{12}H_3$, schmilzt bei 53°, die *Anilidosäure*, $C_{14}H_9NO_3$, bei 159°. Durch Chromsäure wird die α-Isopropylglutarsäure unter Bildung von Essigsäure und Bernsteinsäure oxydirt. *Wt.*

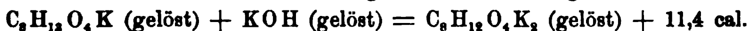
L. Brugnatelli. Bemerkungen über die Krystallform der Adipinsäure und ihres Ammoniumsalzes[2]). — Die Adipinsäure erhält man bei der Abkühlung ihrer mäfsig concentrirten Essigätherlösung auf 28 bis 30° in Gestalt kleiner, glänzender, oft zu Gruppen vereinigter Krystalle, die dem monoklinen System angehören [$a:b:c = 1{,}9637:1:1{,}79$?, $ac = 42^0\,55'$; starke, negative Doppelbrechung]. Das Ammoniumsalz der Säure wird aus einer mit Ammoniak gesättigten wässerigen Lösung in schönen Krystallen erhalten, die ebenfalls monoklin sind [$a:b:c = 0{,}6747:1:0{,}9778$; $ac = 81^0\,45'$]. *Br.*

G. Massol. Etude thermique de l'acide subérique[3]). — Aus den früheren Untersuchungen des Verfassers geht hervor, dafs die Salzbildung der Säuren der Oxalsäurereihe mit einer um so gröfseren Wärmetönung verbunden ist, je näher die beiden Carboxyle zu einander stehen. Die damaligen Versuche reichten bis zur Glutarsäure. Verfasser hat jetzt die Wärmetönung der Korksäure (Schmelzp. 139,5°) beim Neutralisiren gemessen. Die Neutralisation von Korksäure und Kalihydrat wird durch die Gleichung ausgedrückt:



$$C_8H_{14}O_4\ (\text{fest}) + 2\,KOH\ (\text{gelöst}) = C_8H_{12}O_4K_2\ (\text{gelöst}) = 17{,}9\ \text{cal.}$$

Da die Lösungswärme der Säure — 5,45 cal. beträgt, so ist die Neutralisationswärme gleich 23,35 cal. für die gelöste Säure. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei, seine Lösungswärme beträgt + 0,92 cal. Die Bildungswärme des festen Salzes beträgt 44,76 cal. Für das saure Salz gilt die Gleichung:



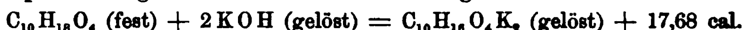
$$C_8H_{13}O_4K\ (\text{gelöst}) + KOH\ (\text{gelöst}) = C_8H_{12}O_4K_2\ (\text{gelöst}) + 11{,}4\ \text{cal.}$$

Die Neutralisationswärme des sauren Salzes ergiebt sich demnach zu 11,95 cal. Seine Lösungswärme wurde zu — 5,26 cal., die Bildungswärme des festen Salzes zu 25,67 cal. gefunden. *Mr.*

G. Massol. Etude thermique de l'acide sébacique[4]). — Die Sebacinsäure (Schmelzp. 120°) ist in Wasser äufserst schwer löslich und macht dabei keine mefsbaren Wärmemengen frei. Ebenso konnten die sauren Natrium- und Kaliumsalze ihrer Schwerlöslich-

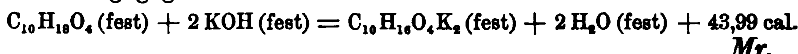
[1]) Ber. 28, 507. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 26, 298—299. — [3]) Bull. soc. chim. 17, 745—746. — [4]) Daselbst, S. 746—747.

keit halber nicht untersucht werden. Dem neutralen Kaliumsalz entspricht folgende thermische Gleichung:



$$C_{10}H_{18}O_4 \text{ (fest)} + 2\,KOH \text{ (gelöst)} = C_{10}H_{16}O_4K_2 \text{ (gelöst)} + 17{,}68 \text{ cal.}$$

Aufser der concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle aus, die 1 Mol. H_2O enthalten, das weder bei 100° noch über Schwefelsäure entweicht, dagegen bei 150° im Wasserstoffstrom ausgetrieben wird. Das krystallwasserhaltige Salz löst sich unter Wärmebindung (1,33 cal.), das trockene Salz giebt 1,47 cal. ab. Die Bildungswärme des festen trockenen Salzes ist durch folgende Gleichung gegeben:



$$C_{10}H_{18}O_4 \text{ (fest)} + 2\,KOH \text{ (fest)} = C_{10}H_{16}O_4K_2 \text{ (fest)} + 2\,H_2O \text{ (fest)} + 43{,}99 \text{ cal.}$$

Mr.

A. Einhorn[1]) hat sich ein Verfahren zur *Darstellung alkylirter Pimelinsäuren* patentiren lassen. Er hatte gefunden, dafs, während die o-Phenolcarbonsäuren (z. B. Salicylsäure) in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit Natrium in Pimelinsäuren[2]) übergeführt werden, man bei der Uebertragung dieser Reaction auf die alkylirten o-Phenolcarbonsäuren nur sehr geringe Mengen alkylirter Pimelinsäuren erhält. Die Darstellung derselben gelingt aber, wenn man die Halogenderivate der alkylirten o-Phenolcarbonsäuren mit Natrium und Amylalkohol behandelt. Er erhielt auf diese Weise aus den durch Behandeln der Kresotinsäure in Eisessiglösung mit Brom in der Wärme leicht darzustellenden Dibromkresotinsäuren die weifse Krystalle bildende α-, β- und γ-*Methylpimelinsäure*, deren Schmelzpunkte bei 85, 50 und 56° liegen. *Wt.*

A. Einhorn[3]) berichtete im Verfolg seiner[4]) Untersuchungen über die *Reduction der Phenolcarbonsäuren*, gemeinsam mit H. Ehret[5]) über die *Gewinnung der drei stellungsisomeren Methylpimelinsäuren aus den entsprechenden Kresotinsäuren.* Sie erhielten die α-*Methylpimelinsäure*, $CH_2[-CH_2CH(CH_3)COOH, -CH_2CH_2COOH]$, in geringer Menge bei der Reduction der o-Kresotinsäure und in besserer Ausbeute aus der *Dibrom-o-kresotinsäure*, $C_8H_6Br_2O_3$, welche durch Einwirkung von Brom (10,5 Thle.) in Eisessiglösung auf in Eisessig (30 Thle.) gelöste o-Kresotinsäure (5 Thle.) in ammoniakähnlichen, weifsen, bei 232° schmelzenden, in Wasser nicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer, in Alkohol leicht löslichen Nädelchen gewonnen wurde.

---

[1]) Patentbl. 18, 103; D. R.-P. Nr. 90566. — [2]) Ber. 27, 331; Ann. Chem. 286, 257. — [3]) Ann. Chem. 295, 173. — [4]) JB. f. 1896, S. 1263. — [5]) Ann. Chem. 295, 175.

Zur Ueberführung der Dibrom-o-kresotinsäure in α-Methylpimelinsäure wurden 20 g Natrium mit 150 ccm Amylalkohol zum Sieden erhitzt, zu der Lösung der dritte Theil einer Lösung von 10 g Dibrom-o-kresotinsäure in 250 ccm heifsem Amylalkohol langsam zufliefsen gelassen, dann wieder unter beständigem Sieden der Flüssigkeit 20 g Natrium zugegeben, darauf das zweite Drittel der amylalkoholischen Säurelösung, schliefslich noch 10 g Natrium und das letzte Drittel der Säurelösung zugesetzt. Durch Zusatz von ca. 100 ccm Amylalkohol wurde das Natrium vollständig in Lösung gebracht, die Lösung nach dem Abkühlen auf ca. 100° mit Wasser durchgeschüttelt und die wässerige Lösung vom Amylalkohol getrennt. Nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure wurde von ausgeschiedener, regenerirter o-Kresotinsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Soda wieder alkalisch gemacht, unter Einkühlung mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Röthung 10 Minuten bestehen blieb, vom Manganschlamm abfiltrirt, das Filtrat mit Bisulfitlösung entfärbt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die *α-Methylpimelinsäure* als weifse, bei 58° schmelzende Krystallmasse. Das *Calciumsalz*, $C_3H_{12}O_4Ca$, wird nur als weifser Niederschlag erhalten. Der *Diäthyläther*, $C_{12}H_{22}O_4$, bildet ein schwach gelb gefärbtes, unter 23 mm Druck bei 132 bis 137° siedendes Oel. Das *Anilid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, durch 20 stündiges Erhitzen der Säure (1 Thl.) mit Anilin (4 Thln.) auf ca. 180° erhalten, krystallisirt in seideglänzenden, weifsen, bei 166 bis 167° schmelzenden Nadeln. Das zum Vergleich in analoger Weise dargestellte *Anilid der Pimelinsäure*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, bildet verfilzte, bei 155° schmelzende Nadeln. Die durch Reduction der, in analoger Weise wie die o-Säure, gewonnenen, weifse, verfilzte, bei 234° schmelzende, in Eisessig und Benzol schwer, in Alkohol und Aceton leichter lösliche Nadeln darstellenden *Dibrom-m-kresotinsäure*, $C_8H_6Br_2O_3$, mit Natrium und Amylalkohol erhaltene *β-Methylpimelinsäure*, $CH_2[-CH(CH_3)CH_2COOH, CH_2CH_2COOH]$, ist in den meisten Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich, schmilzt bei 48 bis 50° und ist unzersetzt destillirbar. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_4Ca$, krystallisirt in Blättchen. Der *Diäthyläther*, $C_{12}H_{22}O_4$, bildet ein hellgelbes, eigenthümlich riechendes, unter 25 mm Druck zwischen 155 und 160° siedendes Oel. Das *Anilid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird in weifsen, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslichen, bei 136° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *β-Methylcyklohexanon*, $C_7H_{12}O$, durch Destillation der Säure (2 g) mit Aetzkalk (5 g) gewonnen, stellt eine farblose, ölige, bei 162 bis 164° siedende, nicht

sehr stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit dar. Dasselbe erwies sich als das racemische i-β-Methylcyklohexanon, während das von Wallach [1]) aus dem Pulegon abgespaltene die rechtsdrehende Configuration, das d-β-Methylcyklohexanon, darstellt. Durch Behandeln mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Benzaldehyd unter Zusatz einer frisch bereiteten, concentrirten Natriumäthylatlösung nach den Angaben von Wallach [2]) geht das β-Methylcyklohexanon in das gelbe, bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln darstellende *Dibenzyliden-β-methylcyklohexanon*, $C_{21}H_{20}O$, über. Beim Behandeln mit salzsaurem Semicarbazid (0,85 g) und Natriumacetat (0,95 g) in wässeriger Lösung verwandelt sich das β-Methylcyklohexanon in das *Semicarbazon*, $C_8H_{15}N_3O$, welches aus Methylalkohol in weifsen, fettglänzenden, bei 191 bis 192° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die zur Darstellung der γ-Methylpimelinsäure dienende *Dibrom-p-kresotinsäure*, $C_8H_6O_3Br_2$, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt prismatische, bei 204 bis 205° schmelzende Nadeln. Durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol geht sie in die *γ-Methylpimelinsäure*, $CH_3-C(-H, -CH_2CH_2COOH, -CH_2CH_2COOH)$, über, welche eine harte, glänzende, bei 56 bis 57° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse darstellt. Die Säure krystallisirt aus Wasser und ist, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirbar. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_4Ca$, ist in Wasser leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol als weifser Niederschlag gefällt. Der *Diäthyläther*, $C_{12}H_{22}O_4$, bildet ein gelblich gefärbtes, unter 31 mm Druck zwischen 160 und 167° siedendes Oel. Das *Anilid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, seideglänzenden, bei 158 bis 159° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das bei der Destillation der Säure mit Kalk entstehende *γ-Methylcyklohexanon*, $C_7H_{12}O$, stellt ein farbloses, charakteristisch, aber noch weit schwächer als die β-Verbindung, nach Pfefferminze riechendes, unzersetzt bei 163 bis 165° siedendes Oel dar, welches mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung und mit Semicarbazid das aus Methylalkohol in weifsen, glasglänzenden, bei 199° schmelzenden Prismen krystallisirende *Semicarbazon*, $C_8H_{15}N_3O$, liefert. *Wt.*

Henry C. Myers. Monochlorodiparaconic Acid [3]). — Die Trichlorparaconsäure giebt bei der Reduction mit Zinkstaub Di-

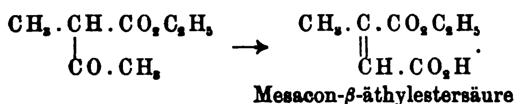
---

[1]) Ann. Chem. 289, 338. — [2]) JB. f. 1896, S. 1531; Ber. 29, 1595. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 614—617.

chlorparaconsäure, welche bei Behandlung mit Baryumhydrat sich nach der Formel: $2\,C_6H_6O_4Cl_2 = C_9H_9O_2Cl + 3\,HCl + 3\,CO_2$ condensirt. Die Constitution dieser als *Monochlordiparaconsäure* bezeichneten Säure ist nicht klargestellt. Sie schmilzt bei 220° und liefert mit Natriumamalgam eine bei 36 bis 37° schmelzende, bei 100° sich zersetzende Säure, der wahrscheinlich die Formel $C_9H_{12}O_2$ zukommt. *Ht.*

R. Anschütz und J. Drugman. Darstellung von Dicarbonestersäuren [1]). — Verfasser berichten über einige Esterificirungsversuche mit Dicarbonsäuren, bei denen sie die Ester*bildung* nach E. Fischer und Speier [2]) (Erhitzen mit $^1/_2$ proc. methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure) mit der Ester*gewinnung* nach Anschütz und Pictet [3]) (Destillation des Rohesters unter vermindertem Druck) verbanden. Neben den betreffenden Neutralestern wurden in dieser Weise verschiedene Estersäuren erhalten. *Itacon-α-methylestersäure*, Schmelzp. 67°, Siedep. unter 12 mm Druck 149°; *Itacon-α-äthylestersäure*, Schmelzp. 45°, Siedep. unter 12 mm Druck 153°. Dieselben Ester bilden sich auch durch Addition von Methyl- und Aethylalkohol an Itaconsäureanhydrid. *Fumarsäureäthylestersäure*, Schmelzp. 66°, Siedep. unter 16 mm Druck 147°. *Mesacon-α-methylestersäure*, Schmelzp. 36°, Siedep. unter 15 mm Druck 145°. *Mesacon-α-äthylestersäure*, Schmelzp. 42°, Siedep. unter 15 mm Druck 150°. Die isomeren Estersäuren wurden durch halbseitige Verseifung der neutralen Ester gewonnen. *Mesacon-β-methylestersäure* schmilzt bei 61 bis 62° und die *Mesacon-β-äthylestersäure* bei 67 bis 68°. Die Begründung der für den sauren Itacon- und Mesaconsäureester angenommenen Constitution wird in der nächstfolgend referirten Abhandlung gegeben. *Ht.*

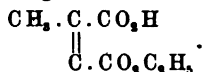
R. Anschütz. Ueber eine Gesetzmäfsigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren [4]). — Die durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters erhaltene, bei 67 bis 68° schmelzende Mesaconäthylestersäure ist identisch mit der von Cloëz aus dem Methylacetessigester durch Einwirkung von Brom und Kochen des Productes mit Baryumcarbonat und Wasser gewonnenen Estersäure:



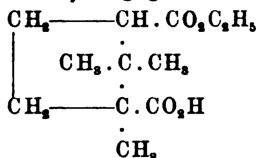
Mesacon-β-äthylestersäure

[1]) Ber. 30, 2649—2652. — [2]) Ber. 28, 3252. — [3]) JB. f. 1880, S. 84. — [4]) Ber. 30, 2652—2654.

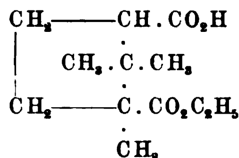
Die isomere, durch directe Esterificirung erhaltene Säure (siehe vorstehendes Ref.) mufs folglich Mesacon-α-äthylestersäure sein:



Hieraus zieht Verfasser den Schlufs, dafs bei der Esterificirung einer unsymmetrischen Dicarbonsäure mit Salzsäure und Alkohol in das mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl leichter Alkyl eingeführt wird als in das mit einem quaternären Kohlenstoffatom vereinigte Carboxyl. Demgemäfs sind auch die in dieser Weise erhaltenen Itaconsäureester als α-Estersäuren bezeichnet worden (siehe oben ref. Abh.). Dehnt man die Betrachtung auf die Camphorsäuren aus, so mufs die Orthocamphoräthylestersäure als die α-Aethylestersäure und die Allocamphoräthylestersäure als die β-Aethylestersäure angesehen werden, wie auch von Bredt[1]) angegeben worden ist:



Camphor-α-äthylestersäure



Camphor-β-äthylestersäure

Ht.

W. A. Noyes. Ueber die Camphersäure[2]). — Nach Tiemann's Camphersäureformel[3]) würden dihydroaminocampholytische Säure und Aminolauronsäure je eine secundäre Carboxylgruppe enthalten und müfsten demnach etwa gleiche Esterificirungsgeschwindigkeiten zeigen. Von ersterer wird dagegen bei dreistündigem Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure zehnmal so viel in den Ester übergeführt, wie von letzterer, wodurch bewiesen scheint, dafs das Hydroxyl der dihydroaminocampholytischen Säure secundär, das der Aminolauronsäure tertiär ist. Durch salpetrige Säure erhält man aus dem Aethylester der Aminolauronsäure die Ester der Isolauronsäure [Walker's allocampholytische Säure[4])] und der Hydroxylauronsäure. Hydroxylauronsäure, $C_8H_{14}(OH)CO_2H$, ist eine träge, in Wasser ziemlich schwer lösliche Flüssigkeit, deren Kupferverbindung, ein hellgrünes, sehr schwer lösliches Pulver, mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Mit Beckmann's[5]) Chromsäuremischung giebt sie unter Abspaltung von

[1]) Chemikerzeit. 20, 843. — [2]) Ber. 29, 2326—2328. — [3]) Daselbst, S. 1087. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 341; Ber. 28, 549, 553. — [5]) Ann. Chem. 250, 325.

Kohlendioxyd ein Keton, scheint daher eine β-Hydroxysäure zu sein. Ciscampholytische Säure[1]) ist eine α,β-ungesättigte Säure, was dadurch bewiesen ist, dafs dieselbe durch Natrium in amylalkoholischer Lösung in dihydrociscampholytische Säure und diese nach der Methode von Baeyer[2]) und Aschan[3]) in α-bromdihydrociscampholytische Säure übergeht, welche, mit alkoholischer Kalilauge behandelt, ciscampholytische Säure quantitativ zurückgiebt. Das Amid der dihydrociscampholytischen Säure wird durch Natriumhypobromit in ein bei 156,5° siedendes Amin, $C_8H_{15}NH_2$, übergeführt, welches durch salpetrige Säure unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} und eines secundären Alkohols $C_8H_{15}OH$ zersetzt wird. Der Alkohol giebt mit Beckmann's Chromsäuremischung ein Keton, dessen Oxim bei 112 bis 113° schmilzt. Verfasser hält für möglich, dafs dieses Keton ein Dimethyl-(1,3)-cyklohexanon-(2) sei. *v. R.*

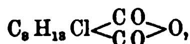
Will. Jackson Pope. Eine Verbindung der Camphersäure mit Aceton[4]). — Camphersäure krystallisirt aus Aceton mit $^1/_2$ Mol. Krystallaceton in grofsen, durchsichtigen, farblosen Tafeln des rhombischen Systems. Dieselben geben das Aceton beim Liegen an der Luft und selbst beim Erhitzen auf 100° verhältnifsmäfsig langsam ab, werden dabei weifs und undurchsichtig, behalten aber vollständig ihre Form und bleiben hart und spaltbar. Genaue Messungen zeigen, dafs die Krystalle, obgleich optisch activ, keine hemiëdrischen Flächen haben. Ein Vergleich der krystallographischen Eigenschaften mit denen der ϑ-Camphersäure zeigt sehr wenig Verwandtes, dagegen stehen dieselben in sehr naher Beziehung zu den Krystallen des Camphersäureanhydrids[5]). Verfasser schliefst daraus, dafs die Camphersäure dimorph sei; Versuche, die fehlende Form aufzufinden resp. darzustellen, waren erfolglos. *v. R.*

Friedrich Stanley Kipping und William Jackson Pope. Derivate der Camphersäure. II. Optisch inactive Derivate[6]). — Verfasser stellten zum Vergleich mit den activen Derivaten der Camphersäure die entsprechenden inactiven Derivate dar. Inactive π-Chlorcamphersäure, $C_8H_{13}Cl(CO_2H)_2$. Als Ausgangsmaterial diente das inactive Camphersulfochlorid[7]). Dasselbe wurde auf 150° erhitzt und der gebildete unreine π-Chlorcampher mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die durch Krystallisation aus

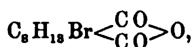
---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 423. — [2]) Ann. Chem. 245, 175. — [3]) Daselbst 271, 265. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 1696—1702. — [5]) Wien. Akad. Ber. 73, 7. — [6]) Chem. Soc. J. 71, 962—988. — [7]) Daselbst 63, 548.

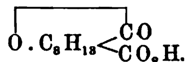
Aether-Chloroform gereinigte inactive π-Chlorcamphersäure löst sich in concentrirter Salpetersäure und scheidet sich daraus in Prismen oder flachen rautenförmigen Tafeln ab, welche bei 194 bis 195° schmelzen, sonst alle Eigenschaften der activen Säure besitzen. In kaltem Chloroform ist die Säure unlöslich, auch wenig löslich in siedendem Wasser; sehr leicht dagegen in allen anderen Lösungsmitteln. Inactives π-Chlorcamphersäureanhydrid,



erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure und durch Krystallisation aus Aether-Chloroform gereinigt, schmilzt bei 193 bis 194°. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, sowie siedendem Essigäther, nur wenig löslich in siedendem Petroläther und fast unlöslich in kaltem Wasser und kalter Sodalösung. Während das active Anhydrid in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurde, scheidet sich die inactive Verbindung aus allen Lösungsmitteln in undeutlich krystallinischen Massen ab. Siedendes Wasser löst sie in merkbarer Menge, ohne Rückbildung der Säure. Erst durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird das Anhydrid in π-Chlorcamphersäure übergeführt. Inactive π-Bromcamphersäure, $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$, dargestellt durch Kochen von racemischem π-Bromcampher [1]) mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, wurde aus Essigäther-Chloroform in mikroskopischen, bei 203 bis 204° schmelzenden Krystallen erhalten. In kaltem Aether, Methylalkohol, Essigäther und Aceton ist sie sehr leicht, in Benzol sehr wenig löslich und fast unlöslich in kaltem Chloroform. Inactives π-Bromcamphersäureanhydrid,



durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure dargestellt, ist in kaltem Chloroform und Essigäther sehr leicht, in kaltem Petroläther sehr wenig löslich. Aus kaltem Aether krystallisirt es in bei 155 bis 156° schmelzenden, kleinen Prismen. Actives Anhydrid krystallisirt in grofsen, monoklinen Krystallen, welche gemessen wurden. Inactive trans-π-Camphansäure,



Wird die wässerige Lösung des Natriumsalzes der inactiven π-Chlorcamphersäure zum Sieden erhitzt, so zersetzt sich das Salz

[1]) Chem. Soc. J. 67, 379.

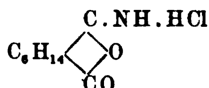
unter Bildung von Chlornatrium und trans-π-camphansaurem Natrium. Durch Salzsäure wird die Säure als bald krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden. Aus Wasser krystallisirt dieselbe, gleich der activen trans-π-Camphansäure[1]), in monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Beim Erhitzen verlieren sie dasselbe gegen 100° und schmelzen dann zwischen 150 und 165°. Aus Essigäther und Benzol wurde die inactive Säure wasserfrei erhalten in monoklinen, sechsseitigen, resp. rautenförmigen Tafeln, welche bei 164 bis 165° schmelzen und bei 130° eine Umlagerung zu erleiden scheinen. Dagegen liefert die active Säure aus Essigäther ebenfalls wasserhaltige Prismen, während sie aus Benzol entweder in rhombischen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser oder als wasserfreies krystallinisches Pulver erhalten wurde. Letzteres nimmt an der Luft Wasser auf. Aus einem Gemische von Chloroform und Petroläther krystallisirt die active Säure in wasserfreien, grofsen rhombischen Prismen. Inactive cis-π-Camphansäure entsteht neben anderen Producten bei der Destillation der inactiven trans-π-Camphansäure unter gewöhnlichem Druck, ähnlich der Bildung der activen cis-Säure[2]). Aus Methylalkohol-Chloroform krystallisirt sie in grofsen hexagonalen Tafeln, welche gegen 220° schmelzen. Von der activen cis-π-Camphansäure unterscheidet sie sich nur durch das optische Verhalten. Die Krystalle sind theils rechts-, theils linksdrehend. Inactive trans-Camphotricarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_6$, wird erhalten durch Erhitzen der inactiven trans-π-Camphansäure mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade. Sie ist reichlich löslich in kaltem Wasser, weniger in Salpetersäure. Alkohol und Aceton lösen sie in jedem Verhältnifs, dagegen Essigäther und Aether nur wenig, und kann sie durch letztere aus der methylalkoholischen Lösung gefällt werden. Aus Wasser krystallisirt die Säure in grofsen monoklinen Prismen, welche bei 224 bis 225° schmelzen. Sie sind wasserfrei und unterscheiden sich dadurch, sowie durch die Krystallform von der entsprechenden activen Verbindung[3]). Das Anhydrid, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid, ist dem activen Anhydrid sehr ähnlich. Es schmilzt bei 253 bis 254° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur. In kaltem Chloroform, Methylalkohol und siedendem Aether löst es sich in jedem Verhältnifs. Durch Wasser, schneller durch Sodalösung, wird es in die Säure zurückverwandelt. *Kl.*

G. Oddo und G. Leonardi. Ueber das Mononitril der

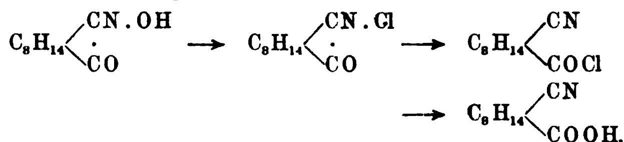
---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 931. — [2]) Daselbst, S. 934. — [3]) Daselbst, S. 951.

Camphersäure und die Atomverschiebungen des Isonitrosocamphers [1]). — Isonitrosocampher, $HONC.C_8H_{14}CO$, wird durch eine Reihe von Reagentien, durch die Chloride des Phosphors, Acetylchlorid und Acetanhydrid in Camphersäuremononitril, $NC.C_8H_{14}COOH$, oder dessen Anhydrid, $CN.C_8H_{14}.CO.O.CO.C_8H_{14}.CN$, übergeführt. Das Vorhandensein der Carboxylgruppe wurde durch die Bildung von Salzen und Estern, sowie durch Verseifung zur Camphersäure und Ueberführung in das Campherimid bewiesen. Läfst man auf die ätherische Lösung Salzsäure einwirken, so resultirt als intermediäres Product:



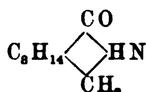
Dieses geht mit Wasser in die Campheraminsäure über. Reduction mit Alkohol und Natrium ergiebt die Aminosäure, $NH_2CH_2.C_8H_{14}.COOH$. Wasserabspaltende Agentien vereinigen 2 Mol. der Nitrilsäure zu dem Anhydrid, das leicht wieder Wasser aufnimmt. Die Ueberführung des Isonitrosocamphers in Campherimid gelang Angeli durch Schwefelsäure, zu demselben Product neben Campheraminsäure und Camphersäure gelangten Claisen und Manasse durch siedende Salzsäure. Verfasser haben den Procefs in zwei Phasen zerlegen können, indem sie die Isonitrosoverbindung durch Erwärmen mit einer Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt war, bei 61° quantitativ in Campheraminsäure und diese durch concentrirte H_2SO_4 auf dem Wasserbade in das Imid überführten. — Das *β-Mononitril der Camphersäure* schmilzt bei 151 bis 152°, löst sich in organischen Mitteln, am schwersten in Ligroin, läfst sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und ist alkalilöslich. Giebt mit Nitrit keine Reaction. Die Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 verläuft in folgendem Sinne:



Unter günstigen Bedingungen gelingt es, ölige Zwischenproducte zu fassen, die den Ausgangskörper mit Wasser zurückbilden. Acetanhydrid und Acetylchlorid liefern, je nachdem man später

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 405—423.

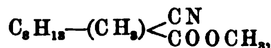
Wasser zusetzt oder nicht, die Nitrilsäure oder deren Anhydrid. *Silbersalz*, weifs, voluminös; der Methylester schmilzt bei 41 bis 42°, der Aethylester bei 22 bis 24°. Trockene Salzsäure führt in das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{15}O_2N.HCl$, vom Schmelzp. 156 bis 158° über, das ebenso wie das Chloroaurat und das Chloroplatinat durch Wasser Campheraminsäure, durch Alkali die Nitrilsäure liefert. Das Reductionsproduct, die *β-Aminocampholsäure*, $NH_2.CH_2.C_8H_{14}COOH$, bildet ein bei 268 bis 270° schmelzendes Chlorhydrat, das beim Erhitzen HCl und H_2O verliert und dabei in die noch genauer zu untersuchende Verbindung



vom Schmelzp. 228 bis 230° übergeht. Acetanhydrid führt die Nitrilsäure in ihr *Anhydrid* vom Schmelzp. 172 bis 173° über.

Mr.

A. Haller et Minguin. Homologues supérieurs du mononitrile camphorique [1]. — In den Constitutionsformeln, die Tiemann und Bredt der Camphersäure geben, ist der Complex $-CH.COOH$ und in der für das Camphersäuremononitril die Gruppe $-CH.CN$ enthalten. Da die Nähe der Gruppe CN das Wasserstoffatom nach Ansicht des Verfassers substituirbar erscheinen läfst, haben die Verfasser den Methyläther des Camphersäuremononitrils nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt, indem sie einerseits Jodmethyl auf das Silbersalz einwirken lassen, andererseits das Anhydrid des Mononitrils mit Natriummethylat behandeln. In beiden Fällen erhalten sie orthorhombische Prismen vom Schmelzp. 32 bis 35°, die jedoch nicht, wie Oddo und Leonardi [2]) angeben, nach Pyridin riechen. Dieser Aether liefert beim Behandeln mit trockenem Natriummethylat und Jodmethyl nicht den gewünschten Körper



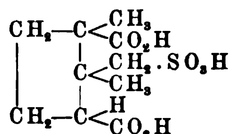
sondern ein dem Ausgangsproduct isomeres Product vom Schmelzp. 40 bis 41°. Vielleicht sind beide Verbindungen stereoisomer! Da die Verfasser ferner vermuthen, dafs sie vielleicht Methylcampherimin erhalten haben, das diesen Schmelzpunkt zeigt, so stellen sie diesen Körper dar, der sich jedoch vom erhaltenen Product sowohl durch sein specifisches Drehungsvermögen wie die Krystallform beträchtlich unterscheidet.

Op.

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 581—582. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

Arthur Lapworth und Frederic Stanley Kipping. Sulfocamphersäure und andere Derivate der Camphersulfonsäure[1]). — *Sulfocamphersäure*,



Während Permanganat auf eine Lösung von α-bromcamphersulfonsaurem Kali nur schwer einwirkt, wird das Ammoniaksalz durch ammoniakalische Permanganatlösung leicht zersetzt, und man erhält als Hauptproduct die Sulfocamphersäure. Dieselbe ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen, gestreiften Tafeln, welche Krystallwasser enthalten. Die Sulfocamphersäure ist reichlich löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, und Essigäther; aus letzterem krystallisirt sie in schönen durchsichtigen Pyramiden, welche an der Luft verwittern unter Abgabe von Essigäther. Sie ist wenig löslich in Aether und unlöslich in Benzol, Xylol und Chloroform. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 115°, die wasserfreie bei 188° unter Bildung des Anhydrids. Verfasser stellten die sauren und neutralen Salze des Ammoniums und Kaliums dar, welche ebenso wie die meisten anderen Salze der Säure in Wasser leicht löslich sind; nur die Blei- und Quecksilbersalze sind unlöslich. Sulfocamphersäureanhydrid,



$$SO_3H . C_8H_{13}<{}^{CO}_{CO}>O,$$

erhalten durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid, ist in Benzol und Chloroform unlöslich und krystallisirt aus Essigäther in langen, bei 220 bis 222° schmelzenden Nadeln. Sulfobromid des Camphersäureanhydrids,



$$SO_2Br . C_8H_{13}<{}^{CO}_{CO}>O,$$

bildet sich beim Verreiben von Sulfocamphersäure mit Phosphorpentabromid. Es ist reichlich löslich in kaltem Aether, Aceton, Alkohol und in heifsem Essigäther. Aus letzterem scheidet es sich in kleinen pyramidalen Krystallen beim Erkalten ab. Es ist fast unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Xylol. Seine Lösung in letzterem scheidet beim Erkalten kleine glänzende Prismen ab, welche bei 169 bis 171° unter Zersetzung schmelzen. Dabei bildet sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd π-Bromcamphersäure-

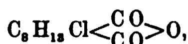
[1]) Chem. Soc. J. 71, 1—26.

anhydrid, welches aus Chloroform in langen rhomboëdrischen, bei 155 bis 156° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Salpetersäure geht das Anhydrid in π-Bromcamphersäure über, welche aus verdünnter Essigsäure in kleinen, bei 215 bis 217° schmelzenden, rhombischen Krystallen erhalten wurde. Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids,



$$SO_2Cl . C_8H_{13}<^{CO}_{CO}>O,$$

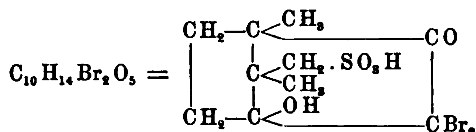
in derselben Weise wie das Sulfobromid dargestellt, ist diesem ähnlich, aber leichter löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es ist reichlich löslich in Aceton, Aether und in heifsem Essigäther; aus letzterem krystallisirt es je nach den Bedingungen in Octaëdern, Nadeln oder Prismen, welche bei 184 bis 185° schmelzen. Durch freiwilliges Verdunsten der Essigätherlösung erhaltene prachtvolle Prismen des rhombischen Systems wurden krystallographisch untersucht. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird das Sulfochlorid direct in π-Chlorcamphersäure übergeführt. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf das π-Chlorcamphersäureanhydrid. Die π-Chlorcamphersäure, $C_8H_{13}Cl(CO_2H)_2$, scheidet sich aus einer Mischung von Salpetersäure und Essigsäure in schönen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen ab, welche je nach den Umständen zwischen 205 bis 213° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Chloroform und kaltem Wasser, durch Kochen mit letzterem wird sie unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt. Das π-Chlorcamphersäureanhydrid,



$$C_8H_{13}Cl<^{CO}_{CO}>O,$$

dargestellt durch Erhitzen des Sulfochlorids über den Schmelzpunkt, sublimirt in langen, dünnen Nadeln, welche bei 196 bis 197° schmelzen. Es ist schwer löslich in Petroläther; aus der Chloroformlösung scheidet es sich in durchsichtigen, rhombischen Tafeln ab, welche je nach dem schnelleren oder langsameren Erhitzen bei 189 bis 194° schmelzen. Am reinsten erhält man das Anhydrid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Chlorcamphersäure. Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bromcamphersulfonsäure. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Bromcamphersulfonsäure mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) wurde ein Syrup erhalten, aus welchem nur Camphersulfonsäure als saures Ammoniumsalz, $SO_3(NH_4) . C_8H_{13}(CO_2H)_2$, isolirt werden konnte. Wird dagegen die Salpetersäure mit annähernd

dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, so erhält man nach 50 stündigem Kochen Hydroxydibromcamphersulfonsäure,



Dieselbe krystallisirt aus Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln, welche an trockener Luft verwittern und unter Abscheidung von Wasser zwischen 128 und 133° schmelzen. Die Säure ist reichlich löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in Essigäther und Aether, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die wasserfreie Säure krystallisirt aus Benzol-Methylalkohol in vierseitigen, bei 156 bis 158° schmelzenden Tafeln. Salze konnten nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden; bei der Einwirkung von Carbonaten und Hydroxyden scheint die Säure unter Abspaltung von Brom zersetzt zu werden. Salpetersäure wirkt beim Kochen kaum auf die Säure ein, dagegen zersetzt sie sich bei Gegenwart von Silbernitrat schon durch verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung von Bromsilber. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid wurde kein Acetylderivat erhalten, die Säure wurde unverändert wiedergewonnen. Dibromcamphersulfolacton, $C_{10}H_{12}B_2SO_4$, als Nebenproduct bei der Darstellung der Hydroxydibromcamphersulfonsäure erhalten, ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in warmem Essigäther und Aceton reichlich löslich. Aus der Lösung in verdünnter Essigsäure scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten schöne, rhombische Tafeln oder Prismen ab, welche bei 188 bis 189° schmelzen und krystallographisch untersucht wurden. Die Beziehungen des Lactons zu der Säure sind noch nicht genau festgestellt, da eine einfache Ueberführung der einen Verbindung in die andere unmöglich ist. Wohl gelang es durch Erhitzen der Hydroxysäure mit Salzsäure auf 280°, sowie durch Kochen der Lösung der Säure mit Silbernitrat, geringe Mengen des Lactons zu erhalten. Hydroxydibromcamphersulfonsäurebromid, $C_{10}H_{13}Br_3O_4$, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Hydroxydibromcamphersulfonsäure, sowie auf das bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf α-bromcamphersulfonsaures Ammonium erhaltene Product, ist wenig löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Benzol und Xylol, etwas leichter in Aether und Essigsäure; reichlicher löst es sich in Aceton, aus welchem es sich in rhombischen, bei 190 bis 191° unter Zersetzung schmelzenden

Prismen abscheidet. Die Krystalle wurden krystallographisch untersucht; die Brom- und Schwefelbestimmung ergab Zahlen, welche auf obige Formel nicht gut stimmen. *Kl.*

James Walker und James Henderson. Elektrolyse von alloäthylcamphersaurem Kalium [1]). — Aus der früher beschriebenen, bei der Elektrolyse entstehenden Säure $C_9H_{14}O_2$ [2]) wurde durch Erhitzen ein Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, erhalten; derselbe ist wahrscheinlich identisch mit Laurolen. Ferner wurde eine Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, gewonnen. *Y.*

Ernst Vahlen. Ueber Desoxycholsäure [3]). — Die von Mylius aus der gefaulten Rindergalle dargestellte Desoxycholsäure wurde von Latschinoff als identisch mit seiner Choleïnsäure erklärt. Verfasser hat Desoxycholsäure durch ihre Verbindungen charakterisirt und gefunden, dafs sie der Choleïnsäure und Cholsäure nahe verwandt, aber mit ihnen nicht identisch ist. Die Angaben von Mylius wurden in manchen Beziehungen corrigirt. Desoxycholsäure schmilzt bei 145°; sie kann aus Cholsäure durch die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten werden; ihr Barytsalz enthält circa 13,5 Proc. Baryum. Die Elementaranalyse ergab C — 72,92 Proc. und H — 11,28 Proc. *Wr.*

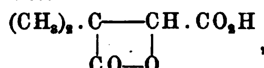
Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Frank B. Kenrick. Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats [4]). — Werden Krystalle des sauren äpfelsauren Ammoniaks erhitzt, so beobachtet man zwischen 70 bis 75° eine theilweise Schmelzerscheinung und Bildung von rhombischen, dem activen Salz ähnelnden Krystallen. Wie die Versuche des Verfassers — dilatometrische, Löslichkeits- und Krystallisationsversuche — zeigen, findet hier in der That eine Umwandlung des racemischen monohydratischen Salzes in das Gemisch der beiden activen Componenten statt. *Ht.*

Adolf Baeyer u. Victor Villiger. Ueber das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure [5]). — β-Lactone aus Oxysäuren mit gesättigter und offener Kohlenstoffkette waren bis jetzt nicht bekannt. Diese Lücke haben die Verfasser durch Darstellung des β-Lactons der von der as-Dimethylbernsteinsäure abgeleiteten

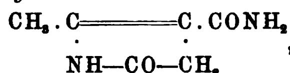
[1]) Chem. Soc. J. 69, 748—759. — [2]) Daselbst, S. 337. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 99—108. — [4]) Ber. 30, 1749—1757. — [5]) Daselbst, S. 1954—1958.

Aepfelsäure ausgefüllt. Die genannte Dimethylbernsteinsäure läfst sich nach Volhard's Methode leicht bromiren. Die *Monobromdimethylbernsteinsäure* schmilzt bei 167°. Sie liefert, mit Silberoxyd behandelt, das *Lacton*:



welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, dieses aber im Vacuum bei 45° verliert. Das wasserfreie Lacton schmilzt bei 54 bis 55°, das wasserhaltige bei 45 bis 47°. Durch Titration und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Lactonnatur der Verbindung festgestellt. In Wasser ist das Lacton leicht löslich, geht aber, auch beim Eindampfen, nicht in die Oxysäure über. Beim Erwärmen mit Alkalien findet dagegen die Umwandlung in *Dimethyläpfelsäure*, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(OH).CO_2H$, momentan statt. Diese Säure wird am einfachsten durch Kochen der Monobromsäure mit Barytwasser erhalten. Sie schmilzt bei 129 bis 131° und ist identisch mit der von Conrad[1]) aus Dimethylacetessigester dargestellten Dimethyläpfelsäure. Eine Rückverwandlung der Säure in Lacton, durch Erhitzen oder Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, liefs sich nicht durchführen. *Ht.*

Siegfried Ruhemann u. A. S. Hemmy. Contributions to the Knowledge of the β-ketonic acids. Part IV[2]). — Bei der Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Acetbernsteinsäureester bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich das *Lactam* von *Amidoäthylidensuccinamid*:



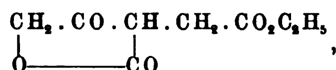
welches sich, ohne zu schmelzen, bei 250° zersetzt. Beim Kochen mit Kalilauge giebt es Bernsteinsäure, mit Anilin Diphenylharnstoff. Das *Phenylhydrazon des Acetobernsteinsäureesters* schmilzt bei 84 bis 85° und liefert beim Erhitzen *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-essigsäureäthylester*, der bei 139 bis 140° schmilzt und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge *Phenylmethylpyrazolonessigsäure*, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, H_2O, giebt, welche seidenartige, bei 170 bis 180° unter Zersetzung schmelzende Prismen bildet. Brom reagirt mit Acetobernsteinsäureester in Chloroformlösung unter Bildung von *Bromacetbernsteinsäureester*:



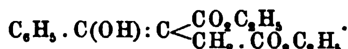
---

[1]) Ber. 30, 860. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 329—334.

welcher bei Destillation im Vacuum in *Carbotetrinsäureester*:



übergeht. Dieser Ester schmilzt bei 96 bis 97°. — Der früher beschriebene Benzoylbernsteinsäureester [1]) destillirt unter 10 mm Druck bei 192 bis 193°. Seiner Molekularrefraction entspricht die Formel:



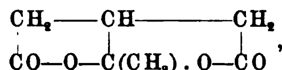
Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid Rothfärbung, was bei den anderen von den Verfassern dargestellten β-Ketonsäurederivaten eigenthümlicher Weise nicht der Fall ist. In Berührung mit Ammoniak liefert der Ester Succinimid. *Ht.*

Fr. Mahla und Ferd. Tiemann. Ueber Terpenylsäure [2]). — In Bezug auf die Constitution der Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, herrschen noch Zweifel, ob diese Säure als ein einfaches Homologes der Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, aufzufassen sei oder nicht. Die Constitution der Terebinsäure steht fest, und es würde daher die Constitution der Terpenylsäure als der nächst höheren homologen Säure bewiesen sein, wenn es gelänge, sie durch Oxydation in Terebinsäure überzuführen. Dies ist in der That möglich. Terpenylsäure ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Durch Erhitzen mit starker Salpetersäure bis zur kräftigen Entwickelung rother Dämpfe und Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure mit Wasser werden nur geringe Mengen von Terpenylsäure in Terebinsäure umgewandelt. Energischer wirkt Chromsäuregemisch, aber die besten Resultate werden bei Anwendung von 5 proc. Permanganat erhalten, welches mehr als 25 Proc. der angewandten Terpenylsäure zu Terebinsäure oxydirt. Das entstandene Gemenge der beiden Säuren wird folgendermaſsen getrennt: Das Gemenge wird einige Zeit auf 105 bis 110° erhitzt, wobei Terpenylsäure schmilzt und der gröſsere Theil der Terebinsäure sich in fester Form zu Boden setzt. Die davon abgegossene Auflösung von Terebinsäure in flüssiger Terpenylsäure wird in wenig Chloroform aufgenommen. Aus der zunächst entstandenen klaren Lösung krystallisirt nach kurzer Zeit die vorhandene Terebinsäure aus und wird durch Waschen mit wenig Aether von noch anhaftender Terpenylsäure, die Terpenylsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von Terebinsäure befreit. Bisher sind die beiden

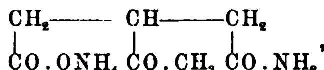
[1]) Perkin, Chem. Soc. J. 47, 272. — [2]) Ber. 29, 928—935.

Säuren aus Terpentinöl dargestellt worden. Das geeignetste Ausgangsmaterial ist aber entweder Terpineol oder das Methoäthylheptanonolid, welches durch Umlagerung von Pinonsäure leicht entsteht [1]). Zur Darstellung der Terpenylsäure verfährt man nach den Vorschriften von Wallach [2]), zur Darstellung der Terebinsäure folgendermafsen: 37 Thle. Methoäthylheptanonolid werden unter Umrühren zu einer Auflösung von 126 Thln. Kaliumpermanganat in 1500 Thln. Wasser gegeben und auf dem Wasserbade bis zur lebhaften Kohlensäureentwickelung (etwa eine halbe Stunde) erwärmt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte, farblose Flüssigkeit wird eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert, zunächst mit Chloroform und dann mit Aether ausgeschüttelt. Chloroform nimmt gröfstentheils Terpenylsäure, Aether Terebinsäure auf. Die beiden Säuren werden auf die angegebene Weise gereinigt. Die Ausbeute an reiner Terebinsäure beträgt mehr als 34 Proc. der theoretischen Ausbeute. *Kp.*

W. O. Emery. Studien über Ketocarbonsäuren [3]). — Verfasser hat die *β-Acetglutarsäure*, $CO_2H.CH_2.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$, eingehend untersucht. Dieselbe wurde durch Kochen des *β*-Acettricarballylsäureesters mit Salzsäure dargestellt, jedoch nicht als freie Säure, sondern als Anhydrid erhalten. Die Säure selbst, aus dem Zinksalz mit Schwefelwasserstoff frei gemacht, krystallisirt in Warzen und schmilzt bei 48°. Das *Anhydrid* ist wahrscheinlich ein *Ketodilacton*:



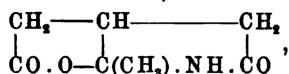
und also mit dem isomeren Anhydrid der Acetondiessigsäure [4]) analog zusammengesetzt. Es krystallisirt aus warmem Wasser in langen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 102°. Beim längeren Kochen mit Wasser geht das Anhydrid vollständig in die Acetglutarsäure über. Durch Sättigen alkoholischer Lösungen des Ketodilactons mit Salzsäure bilden sich die betreffenden Ester der Acetglutarsäure. Auch verschiedene Salze der Säure wurden dargestellt. Wirkt alkoholisches Ammoniak auf das Lacton ein, so bildet sich *acetglutaminsaures Ammonium*:



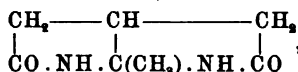
---

[1]) Ber. 29, 326 und 535. — [2]) Ann. Chem. 277, 118. — [3]) Daselbst 295, 94—126. — [4]) Volhard, daselbst 267, 50.

welches, mit Essigsäure behandelt, in das *Ketolactonimid*:



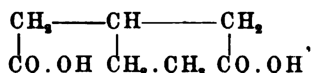
vom Schmelzp. 144 bis 145° übergeht. Wird das Lactonamid auf 150° im Ammoniakstrome erhitzt, so bildet sich das *Diimid*:



welches auch aus Acetglutarsäureester und Ammoniak direct erhalten wurde. Es schmilzt erst oberhalb 275°. Wird es mit Natronlauge oder Salzsäure gekocht, so spaltet sich der Stickstoff vollständig als Ammoniak ab. Essigsäureanhydrid bei 160° liefert ein Monoacetylderivat. Noch wurden entsprechende Derivate aus dem Ketodilacton mit Phenylhydrazin, Anilin, Toluidin und den Naphtylaminen dargestellt. Gegen Reductionsmittel verhält sich das Ketodilacton wie analoge Ketoverbindungen. Durch Natriumamalgam geht dasselbe in das Lacton einer *Hydroxydicarbonsäure* über:

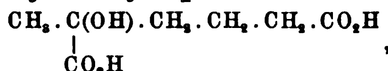


während es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in *β-Aethylglutarsäure*:



verwandelt wird. *Ht.*

Fr. Fichter und Werner Langguth. Ueber die α-Oxy-α-methyladipinsäure und die δ-ε-Hexensäure [1]). — Aus der γ-Acetobuttersäure wurde durch Vermittelung des Cyanwasserstoffadditionsproductes die *α-Oxy-α-methyladipinsäure*:

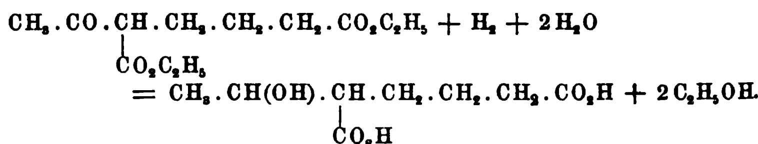


dargestellt. Sie krystallisirt aus Aether-Petroläther in Nadeln, die bei 92° schmelzen. Durch längeres Erhitzen auf 100° geht sie in die entsprechende Lactonsäure über, welche aufserordentlich hygroskopisch und unbeständig ist. Bei der Destillation entsteht ein Gemisch aus zwei flüchtigen und einer nicht flüchtigen Säure. Die zwei erstgenannten sind die früher bekannte γ-δ-Hexensäure [2]) und die neue *δ-ε-Hexensäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche durch ihre Baryumsalze getrennt werden

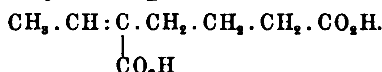
[1]) Ber. 30, 2050—2053. — [2]) Ber. 29, 2367.

können. Die δ-ε-Hexensäure siedet bei 202 bis 204° und erstarrt nicht im Kältegemisch. Sie giebt mit Bromwasserstoff ein Hydrobromid, das beim Kochen mit Wasser δ-Caprolacton liefert. Die nicht flüchtige Säure ist eine zweibasische ungesättigte Säure, $C_7H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 153°. *Ht.*

Fr. Fichter u. Eugen Gully. Ueber die δ-ε-Heptensäure[1]. — Die Darstellung erfolgt nach der früher[2]) zur Synthese von γ-δ-ungesättigten Säuren angegebenen Methode. Das Ausgangsmaterial, der *Acetyladipinsäureester*, wird durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natrium- oder besser Kaliumacetessigester gewonnen. Er siedet unter 12 mm Druck bei 160° und geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in *ε-Oxy-α-äthyladipinsäure* über:



Diese syrupöse Säure zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Wasser, sowie zwei Säuren, welche durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden können. Die flüchtige Säure ist *δ-ε-Heptensäure*, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, die nicht flüchtige Säure *Aethylidenadipinsäure*:



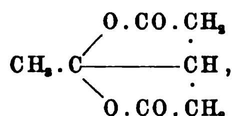
Die Heptensäure ist flüssig und siedet bei 222 bis 224°. Sie giebt ein öliges Hydrobromid, welches, mit Wasser gekocht, in *δ-Oxyheptansäure* sich umwandelt, die als Baryum- und Silbersalz analysirt wurde. Beim Aufkochen mit Salzsäure verwandelt sich diese Oxysäure zum Theil in ein neutrales Lacton (δ-Heptolacton), das seinerseits wieder leicht in die Oxysäure übergeht. Das Verhalten ist für eine δ-ε-ungesättigte Säure charakteristisch. Die Aethylidenadipinsäure krystallisirt aus der Wasserlösung und schmilzt bei 130°. *Ht.*

Rudolph Fittig. Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze. Bildung von Ketodilactonen, Ketonsäuren und Ketonen[3]). — Um zweibasische Lactonsäuren zu erhalten, wurde tricarballylsaures Natrium mit Aldehyden bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhitzt. Die Reaction verlief aber in ganz anderer

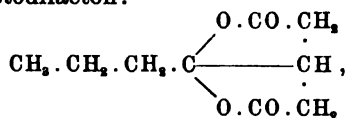
---

[1]) Ber. 30, 2047—2050. — [2]) JB. f. 1896, S. 684. — [3]) Ber. 30, 2145—2150.

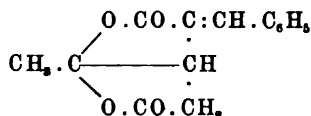
und unerwarteter Weise. Bei Anwendung von Benzaldehyd konnte der Reactionsmasse mit Chloroform eine neutrale Verbindung, $C_{14}H_{12}O_4$ (Schmelzp. 160°), entzogen werden. Mit Valeraldehyd wurde ein neutraler Körper, $C_7H_8O_4$ (Schmelzp. 98°), erhalten und ganz dieselbe Verbindung wurde bei Anwendung von Oenanthol gewonnen. Bei der Bildung derselben war also der Aldehyd nicht betheiligt und in der That wird sie auch direct aus Tricarballylsäure resp. deren Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid erhalten, während bei Anwendung von Buttersäureanhydrid die homologe Verbindung $C_9H_{12}O_4$ (Schmelzp. 55°) entsteht. Der Körper $C_7H_8O_4$ ist identisch mit dem von Emery[1]) erhaltenen Ketodilacton:



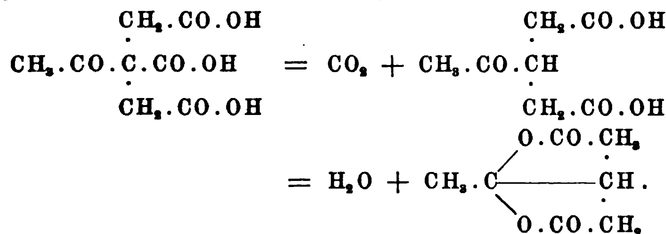
und die mit Buttersäureanhydrid gewonnene Verbindung somit ein homologes Ketodilacton:



während der bei Gegenwart von Benzaldehyd gebildete Körper ein Condensationsproduct des erstgenannten Ketodilactons mit Benzaldehyd ist:

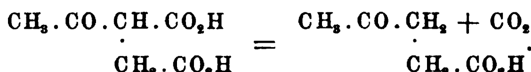


Die Bildung des Ketodilactons mufs so gedeutet werden, dafs zuerst eine acetylsubstituirte Tricarballylsäure gebildet wird, die dann Kohlensäure verliert, wonach die Ketonsäure unter Wasserabgabe in das Ketodilacton übergeht:



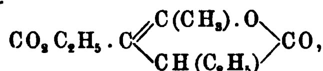
[1]) Dieser JB., S. 1280.

Es könnte auch eine andere Erklärungsweise in Betracht kommen, welcher der von Volhard[1]) angenommene Bildungsvorgang des Ketodilactons aus Bernsteinsäure entspricht. Diese wurde aber hinfällig, als gefunden wurde, dafs Tricarballylsäure auch mit Benzoësäureanhydrid ein Ketodilacton giebt. Die Reaction ist nicht auf die Tricarballylsäure beschränkt, sondern scheint eine ganz allgemeine zu sein. Durch längeres Kochen von Bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid bildet sich Lävulinsäure und auch hier mufs die primäre Bildung einer Acetylbernsteinsäure angenommen werden:



Trockenes Natriumsuccinat dagegen wird von Essigsäureanhydrid bei 130° fast ganz verkohlt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen glaubt Fittig, dafs auch die Bildung der Hydrochelidonsäure resp. ihres Ketodilactons beim Erhitzen von Bernsteinsäure[2]), sowie die Bildung der Ketone bei Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Fettsäuren[3]) oder bei Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Fettsäuren[4]) analoge Reactionen sind, d. h. dafs auch hier zuerst eine Acidylsubstitution in der Säure stattfindet. *Ht.*

Charles H. G. Sprankling. Ketolactonic Acid and its Homologues[5]). — Beim Erhitzen von β-Aethylacetobernsteinsäureester bildet sich, wie Young[6]) fand, unter Alkoholabspaltung ein Ketolactonsäureester der Formel:

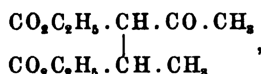


neben α-Aethyl-β-acetopropionsäure und etwas Aethylbernsteinsäure. Verfasser hat diese Versuche wiederholt und die Reaction an homologen Ketonsäureestern geprüft. Die genannte Ketolactonsäure schmilzt bei 180°, giebt mit Baryumcarbonat ein *Baryumsalz*, $Ba(C_8H_9O_4)_2 + 5H_2O$, und mit Barytwasser in der Kälte das Salz $BaC_8H_{10}O_5$, welches sehr unbeständig ist. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Baryumsalz $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Die α-Aethyl-β-acetopropionsäure geht bei der Abscheidung aus ihrem Baryumsalz in das ungesättigte *Lacton*, $C_7H_{10}O_2$, vom Siedep. 217 bis 221° über. Es ist in Wasser bei 0° und bei 100° leichter lös-

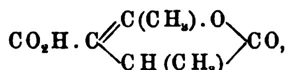
---

[1]) Ann. Chem. 253, 206; 267, 48. — [2]) Volhard, daselbst. — [3]) Perkin, Chem. Soc. J. 49, 317. — [4]) Kipping, JB. f. 1893, S. 834. — [5]) Chem. Soc. J. 71, 1159—1168. — [6]) JB. f. 1883, S. 981.

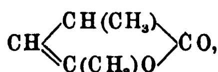
lich als bei zwischenliegenden Temperaturen. Der *β-Methylacetbernsteinsäureester*:



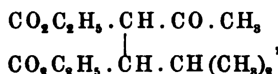
bei der Einwirkung von Jodkalium und Alkohol auf α-Brompropionsäureester und Erwärmung mit Natriumacetessigester gewonnen, zersetzt sich analog unter Bildung von *Methylketolactonsäure*:



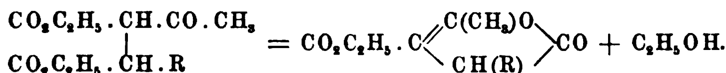
welche bei 176° schmilzt und Baryumsalze, die den oben angeführten entsprechen, giebt. Zugleich entsteht *α-Methyl-β-acetopropionsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, die aber nicht beständig ist, sondern sofort in das *Lacton*:



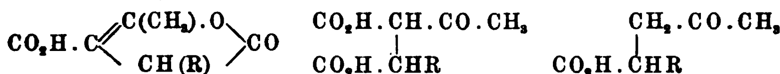
vom Siedep. 210 bis 214° übergeht. Aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumacetessigester wurde *Isopropylacetobernsteinsäureester*:



dargestellt. Er geht beim Erhitzen und Verseifen hauptsächlich in Isopropylbernsteinsäure über. Isopropylketolactonsäure entstand in nur ganz geringer Menge. — Aus Acetobernsteinsäureester wurde beim Erhitzen die Ketolactonsäure wohl gebildet, aber nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen. Ihr Baryumsalz hat die Formel $Ba(C_6H_5O_4)_2$. Aufserdem wurde das Baryumsalz einer zweibasischen Säure, $BaC_6H_6O_5$, und das Baryumsalz, $Ba(C_5H_7O_3)_2$, der *β-Acetylpropionsäure* erhalten. Die Bildung der Ketolactonsäureester aus dem Acetobernsteinsäureester erfolgt nach dem Schema:



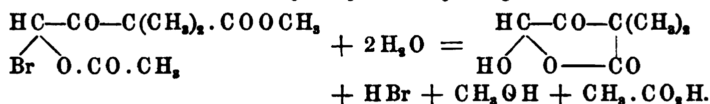
Die drei Baryumsalze leiten sich von den Säuren ab:



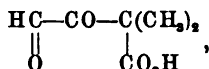
Als allgemeines Resultat der Untersuchung ergiebt sich, dafs die Einwirkung von Natriumacetessigester auf die Bromfettsäureester

um so langsamer erfolgt, je höher das Molekulargewicht des Esters ist und dafs die Acetobernsteinsäureester um so langsamer in Ketolactonsäureester verwandelt werden, je höher ihr Molekulargewicht ist. Auch die Ausbeute an diesen nimmt mit dem Molekulargewicht ab. *Ht.*

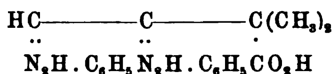
M. Conrad. Ueber verschiedene Derivate des Monobromdimethylacetessigesters[1]). — Bromdimethylacetessigester reagirt leicht mit Natriummethylat und mit Kaliumacetat unter Bildung von *Methoxyacetyldimethylessigester*, $CH_3.O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, resp. *Acetoxyacetyldimethylacetessigester*, $CH_3.CO.O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$. Der erstgenannte siedet bei 240 bis 242° und krystallisirt in der Kälte, der letztgenannte siedet bei 244 bis 246°. Durch Brom werden diese Ester in Substitutionsproducte übergeführt, die mit Wasser eine Verbindung, $C_6H_8O_4$, geben, welche sich als das *Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure* erwiesen hat:



Das Lacton, dessen Bildung der der Tetrinsäure aus Brommethylacetessigester entspricht, schmilzt bei 168 bis 169° und ist in verschiedener Richtung ein interessanter Körper. Er läfst sich zunächst in die isomere Ketoaldehydsäure, *Dimethylbutanolalsäure*:



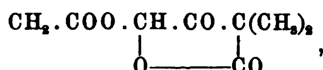
überführen. Zu dieser Umwandlung löst man das Lacton mehrmals in siedendem Alkohol und setzt nach dem Erkalten Wasser hinzu, oder man löst das Lacton in Sodalösung und säuert mit Salzsäure an. Die Säure schmilzt bei 138° und zerfällt in Wasserlösung bei 60° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Ihre Salze sind wenig beständig. Mit Phenylhydrazin giebt sie ein *Bisphenylhydrazon*:



(Schmelzp. 190°), und zeigt die gewöhnlichen Aldehydreactionen. Wie die α-Ketoaldehyde lagert sie sich bei Einwirkung von Natriumhydrat in der Kälte um. Es bildet sich hier die bis jetzt unbekannte *Dimethyläpfelsäure*, $CHO.CO.C(CH_3)_2.CO_2H + H_2O = CO_2H.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. Durch Umkrystallisiren aus

[1]) Ber. 30, 856—863.

Wasser, Aether oder Essigäther erhält man sie in Form prismatischer Krystalle, die bei 129° schmelzen. Aus dem oben erwähnten Lacton bilden sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether trennbare, isomere *Acetate*:



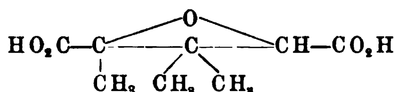
welche bei 114 resp. 154° schmelzen. Die Art der Isomerie ist noch nicht klargestellt. Die aus dem Lacton beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung entstehende Verbindung ist *Isobutyrylformaldehyd*, $(CH_3)_2.CH.CO.CHO$, das bei 95° schmilzt und ein *Osazon*, sowie ein *Dioxim* (Schmelzp. 110°) liefert und, mit Natronlauge versetzt, sich nach der Gleichung: $(CH_3)_2.CH.CO.CHO + NaOH = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2Na$ in α-Oxyvaleriansäure umlagert. *Ht.*

L. Balbiano. Kurze Bemerkungen über die Mittheilung der Herren Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure[1]). — Während Tiemann und Mahla für das primäre Oxydationsproduct der Camphersäure, die Säure $C_8H_{12}O_6$, die Formel einer *Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure*, HOOC $.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CO.COOH$, für zweifellos halten, kann Verfasser diese Ansicht, die sich auf die Auffassung eines Reductionsproductes, $C_8H_{14}O_4$, als Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure, die neben einer Lactonsäure entsteht, stützt, nicht theilen. Besonders veranlaſst den Verfasser die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf die Säure $C_8H_{12}O_5$, keine Ketongruppe darin anzunehmen. Beim Erhitzen mit diesem Reagens in essigsaurer Lösung wurden neben unkrystallisirbaren Producten sehr geringe Mengen von Krystallen vom Schmelzp. 159° erhalten. In der Kälte tritt Addition zu einem Producte $C_{14}H_{19}N_2O_5$ ein, welches zweibasisch ist und bei 146 bis 147° schmilzt. Beim Erwärmen in neutraler Lösung tritt zum Theil Spaltung in die Componenten ein, zum Theil unter Ausscheidung von H_2O die Bildung einer neuen zweibasischen Säure, $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, die bei 153 bis 154° schmilzt und besser durch Kochen des Additionsproductes mit absolutem Alkohol erhalten wird. Die Säure bildet mit 1 Mol. H_2O krystallisirendes Calciumsalz und kann weder durch Barytwasser, noch durch Salzsäure bei 160 bis 170° gespalten werden. Daher kommt der Substanz kein Hydrazoncharakter zu. Wahrscheinlich sind die harzigen Producte der Reaction von Bromphenylhydrazin auf die

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 52—61.

Säure $C_8H_{12}O_5$ in der Wärme Anhydride der Säure $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$, da Barytwasser damit Salze dieser Säure liefert. Das fünfte Sauerstoffatom der Säure $C_8H_{12}O_5$ dürfte demnach alkyloxydartig gebunden sein: $HO_2C\ldots C{-}O{-}C\ldots CO_2H$, die Addition würde dann die Verbindung: $HO_2C\ldots C.N_2HC_6H_4Br\ OHC\ldots CO_2H$ ergeben, während dann weiter unter erneutem Ringschlufs Wasserabspaltung stattfindet: $HO_2C\ldots C{-}HN_2(C_6H_4Br){-}C{-}CO_2H$. *Mr.*

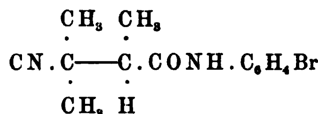
L. Balbiano. Oxydationsproducte der Camphersäure[1]. — Während Mahla und Tiemann[2], sowie Wagner[3] die durch Oxydation der Camphersäure mittelst Permanganat in alkalischer Lösung von Balbiano[4] dargestellte Säure $C_8H_{12}O_5$ für eine α-Ketonsäure erklären, glaubt Verfasser aus dem Verhalten derselben den Schlufs ziehen zu müssen, dafs das fünfte Sauerstoffatom wie bei den Alkylenoxyden mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sei und nimmt für die Säure folgende Formel an:



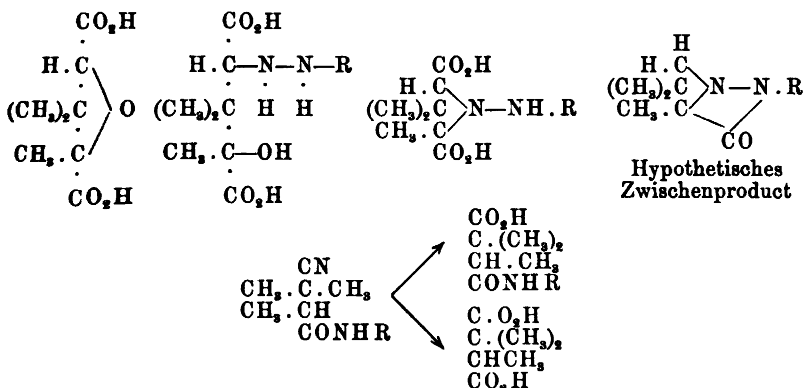
Verfasser hat die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin wiederholt und dabei gefunden, dafs zuerst ein einfaches Additionsproduct entsteht, welches nachher unter Wasserabspaltung ein Anhydrid giebt. Dieses bildet aber bei der Hydrolyse nicht wieder p-Bromphenylhydrazin zurück, weder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, noch durch Brenztraubensäure in ätherisch-wässeriger Lösung nach der Methode von Fischer und Ach[5]. Andererseits gab die Brenztraubensäure selbst eine bei 182° schmelzende Hydrazonsäure, welche, mit Salzsäure erhitzt, unter Rückbildung von p-Bromphenylhydrazin zersetzt wird. Wird die durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf die Säure $C_8H_{12}O_5$ erhaltene Verbindung $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$ im Vacuum erhitzt, so zersetzt sie sich bei 150 bis 160° unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser. Bei 220 bis 225° geht unter 17 mm Druck ein zu einer krystallinisch butterartigen Masse erstarrendes Oel über. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus abgeplattete, weifse Prismen, welche nach der Formel $C_{13}H_{15}N_2BrO$ zusammengesetzt und aus 1 Mol. der Verbindung durch Abspaltung

[1] Accad. dei Lincei Rend. 6, I, 101. — [2] Ber. 28, 2157. — [3] JB. f. 1896, S. 627. — [4] Accad. dei Lincei Rend. 6, I, 278; 6, II, 240. — [5] JB. f. 1889, S. 1300.

von 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser entstanden sind. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 231 bis 235 — berechnet 295. Verfasser hält den Körper für das p-Bromanilid der Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propansäure von der Formel:

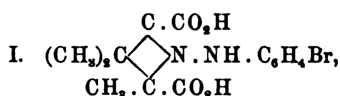


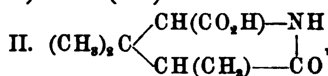
da er sich beim Erhitzen mit Salzsäure glatt in Trimethylbernsteinsäure, Ammoniumchlorid und p-Bromanilinchlorhydrat spaltet. Die Trimethylbernsteinsäure wurde durch Schmelzpunkt (141 bis 142°), Analyse und Darstellung des Calciumsalzes erkannt. Ferner hat Verfasser aus der Verbindung $C_{13}H_{15}N_2BrO$ durch Erhitzen mit berechneter Menge Natriumhydrat das Natriumsalz einer einbasischen Säure erhalten unter Entwickelung von Ammoniak. Durch Salzsäure wurde daraus die Säure abgeschieden, welche aus einem Gemische von Essigäther und Petroläther in kleinen, nadelförmigen, bei 125 bis 126° schmelzenden Prismen krystallisirt und nach der Formel $C_{13}H_{16}BrNO_3$ zusammengesetzt ist. Die Ansicht des Verfassers über die Constitution der Säure $C_8H_{12}O_5$ wird weiter unterstützt dadurch, dafs diese selbst wie ihr Aethylester durch Natriumamalgam gar nicht verändert wird, auch der Aethylester weder mit p-Bromphenylhydrazin noch mit Hydroxylamin eine Verbindung eingeht. Demnach würden sich für die verschiedenen Producte folgende Formeln ergeben:

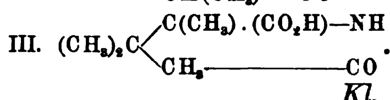


Aus den angeführten Versuchen schliefst Verfasser, dafs die von **Bredt** vorgeschlagene Formel für Camphersäure allen anderen Formeln vorzuziehen sei. *Kl.*

L. Balbiano. Oxydationsproducte der Camphersäure[1]. — Verfasser hat durch Oxydation der Camphersäure mit Permanganat eine Säure $C_8H_{12}O_5$ [2]), und aus dieser durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin eine Verbindung $C_8H_{12}O_4N_2H.C_6H_4Br$ [3]) erhalten. Letztere spaltet bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung Bromwasserstoff, Anilin und Wasser ab und giebt eine einbasische Säure $C_8H_{13}NO_3$, welche aus Essigäther in kleinen, bei 189 bis 190° schmelzenden Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie wenig, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Durch längeres Kochen mit überschüssiger Aetznatronlösung wird sie nicht verändert. Nach der Formel der Bromphenylhydrazinverbindung (I.) glaubt Verfasser eine der beiden Formeln (II.) oder (III.) ableiten zu dürfen:





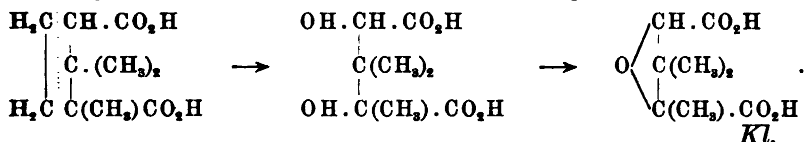


Kl.

L. Balbiano. Ueber die Constitution der Camphersäure[4]. — Verfasser berichtet über weitere Versuche, welche mit der durch Oxydation der Camphersäure erhaltenen Säure $C_8H_{12}O_5$ [5]) angestellt wurden. Mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, wurde ein amorphes, in Chloroform leicht, in Petroläther schwer lösliches Anhydrid erhalten, welches durch Einwirkung von Wasser und Alkali in die Säure zurückverwandelt wird und mit β-Naphtylamin eine in Blättchen krystallisirende, bei 178° schmelzende Naphtilsäure, $C_6H_{10}O(COOH)CO.NHC_{10}H_7$, liefert. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ bleibt beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 130 bis 140° unverändert, während Bromwasserstoffsäure bei derselben Temperatur die Säure in Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd spaltet. Blausäure wird von der Säure nicht addirt, Phosphorhalogenverbindungen geben kein Halogenderivat. Phosphorpentachlorid läfst die Säure gröfstentheils unverändert und bildet nur wenig Trimethylbernsteinsäure, während letztere Säure in dem Reactionsproduct des Phosphorpentabromids vorherrscht. Verfasser schliefst aus dem ganzen Verhalten der Säure $C_8H_{12}O_5$, dafs dieselbe eine Dicarbonsäure sei und dafs das fünfte Sauerstoffatom weder als Ketoncarbonyl-, noch als Lacton-, noch als Hydroxyl-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 6, I, 236—237. — [2]) Daselbst 1, 278; 2, 240. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 6, II, 3—12; Ber. 30, 1901—1909. — [5]) Vorstehende Referate.

Sauerstoff vorhanden sein kann, sondern nur die Form der Alkylenoxydbindung zulässig ist. Unter Zugrundelegung der Bredtschen Camphersäureformel und den von Ossian Aschan aus der Untersuchung der isomeren Camphersäure gezogenen Schlüssen läfst sich die Bildung der Säure ungezwungen erklären, wenn man annimmt, dafs dieselbe durch Wasserabspaltung aus einer Verbindung $C_8H_{14}O_6$ entsteht, welche sich auf folgende Weise bildet:



Kl.

Lassar-Cohn. Notiz über die Bildung des Cholalsäureesters[1]. — Der Verfasser hatte früher eine Esterification der rohen Cholalsäure beim Kochen mit Alkohol beobachtet. Der Grund lag darin, dafs der rohen Säure Salzsäure anhaftete. Die mit etwas Ammoniak verriebene Säure wurde beim Kochen mit Alkohol nicht esterificirt[2]. *Wr.*

M. Körner. Ueber Acidum agaricinicum[3]. — Unter diesem Namen kommt ein gelb gefärbtes Pulver in den Handel, das in der Hauptsache aus Agaricinsäure besteht, jedoch immer von einer gewissen Menge Harz begleitet ist. Reine Agaricinsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 141,5 bis 142°. In siedendem Wasser löst sich die Säure, nachdem sie vorher stark aufquillt, zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten im auffallenden Lichte deutlich blaue Fluorescenz zeigt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Säure unter Abscheidung von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen zersetzt. *Tr.*

Säuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen.

Edv. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe[4]. — Die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Oxysäuren der Zuckergruppe in Lactone übergehen, wurde in $^1/_{25}$ normaler Lösung bei 52° bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$Ac = \frac{x}{A - x} \cdot \frac{1}{t}.$$

---

[1]) Ber. 25, 807. — [2]) Vgl. Vahlen, Zeitschr. physiol. Chem. 21, 259. — [3]) Pharm. Zeitg. 41, 637—638. — [4]) Ber. 29, 1861.

Die Uebereinstimmung der so berechneten Constanten war in den meisten Fällen recht mangelhaft. Bei *l-Mannonsäure* sinkt die Constante von 0,005 (nach 15 Minuten) continuirlich bis 0,0013 (nach 480 Minuten), bei *l-Gulonsäure* von 0,0019 (30 Minuten) auf 0,0011 (750 Minuten), bei *l-Arabonsäure* von 0,0016 (60 Minuten) auf 0,0007 (420 Minuten). — *Glucoheptonsäure* gab gut übereinstimmende Werthe (0,0015 im Mittel). Bei der *Gluconsäure* geht die Lactonbildung äufserst langsam vor sich. — *Zuckersäure* und *Schleimsäure* ergaben ähnliche Werthe. Während aber bei ersterer die „Constanten“ in einer Reihe von 0,0024 auf 0,0008, in einer anderen von 0,0017 auf 0,0011 sanken, steigen die *Ac*-Werthe bei der Schleimsäure continuirlich an (von 0,0031 auf 0,0118). *H. G.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber Formaldehydderivate einiger mehrwerthiger Alkohole und Säuren der Zuckergruppe [1]). — Zur Nachweisung des Methylaldehyds auch in seinen Verbindungen ist die Phloroglucinreaction [2]) sehr brauchbar. Wird ein Methylenderivat mit verdünnter Salzsäure und etwas Phloroglucin allmählich bis zum Sieden erwärmt, so löst sich zunächst alles auf; dann tritt Trübung und Abscheidung von gelbrothen Flocken ein. Nur bei den Methylenderivaten der Zuckersäure und Weinsäure versagte die Reaction. *Dimethylendulcit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$, wird erhalten, wenn man Dulcit in seinem doppelten Gewicht 40proc. Methylaldehydlösung auflöst und Chlorwasserstoff unter Abkühlung einleitet. Die krystallinische Verbindung schmilzt bei 244 bis 245°, löst sich bei 4° in 42 Thln. und bei 100° in 11,1 Thln. Wasser; die Lösung ist optisch unwirksam. Das *Dibenzoat*, $C_6H_8(CH_2)_2O_4(C_7H_5O_2)_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 228 bis 231°. Das *Diacetat*, $C_6H_8(CH_2)_2O_4(C_2H_3O_2)_2$, bildet ebenfalls feine Nadeln und schmilzt bei 258 bis 260°. — *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}O_5(CH_2)_2$, in schlechter Ausbeute erhalten, krystallisirt in Nadeln, welche bei 138 bis 139° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Er löst sich in 19,2 Thln. Wasser von 11° und in 5 Thln. siedendem Wasser. Die Lösung dreht rechts; $[\alpha]_D = +9°$. Das *Benzoat*, $C_6H_9O_4(CH_2)_2(C_7H_5O_2)$, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 136 bis 137°. — *Methylenrhamnonsäurelacton*, $C_6H_8O_5:CH_2$, krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 178 bis 180° und

---

[1]) Ber. 30, 2510—2514, ausführlich: Ann. Chem. 299, 316—340; vgl. auch JB. f. 1896, S. 822; Ann. Chem. 289, 20; 292, 31, 40. — [2]) Councler, JB. f. 1896, S. 1186.

dreht die Polarisationsebene nach links; $[\alpha]_D = - 85,4^0$. Beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge färbt es sich gelb; aus Fehling'scher Lösung scheidet es Kupferoxydul ab. *Methylenrhamnonsaures Natrium*, $C_7H_{11}O_6 . Na$, wurde krystallisirt erhalten. — *Rhamnohexonsäurelacton* reagirt nicht mit Methylaldehyd. — Aus *α-Glucoheptonsäurelacton* [1]) wurde durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Formaldehydlösung und concentrirter Salzsäure *Dimethylen-α-glucoheptonsäurelacton*, $C_7H_8O_7(CH_2)_2$, von zweierlei Beschaffenheit gewonnen. Der eine Theil *A* bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 280°; er löst sich in 600 Thln. Wasser von 15° und zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 69,52^0$. Der andere Theil *B* schmilzt bei 230°, löst sich etwas leichter und dreht $[\alpha]_D = - 101,01^0$. Aus dem Lacton *A* konnten einige Salze erhalten werden. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_{13}O_8K$, krystallisirt in schönen Tafeln, das *Natriumsalz*, $C_9H_{13}O_8Na$, und das *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_8)_2 Ba + 3^1/_2 H_2O$, in feinen Nadeln. Das β-Glucoheptonsäurelacton gab mit Methylaldehyd und Salzsäure nur einen Syrup. — Isosaccharin gab kein Methylenderivat; dagegen wurde aus Saccharin mit Methylaldehyd und Salzsäure ein *Methylensaccharin* nach der Gleichung $2 C_6H_{10}O_5 + 3 CH_2O = C_{12}H_{14}O_{10}(CH_2)_3 + 3 H_2O$ gewonnen. Aus Aceton, worin es sich leicht löst, krystallisirt es in Täfelchen vom Schmelzp. 139 bis 140°; in Alkohol löst es sich ziemlich schwer; bei 20° braucht es 1019,6 Thle., bei 100° 90 Thle. Wasser zur Lösung. In Acetonlösung beträgt die Drehung $[\alpha]_D = - 22,8^0$. — *Methylenweinsäure*, $C_4H_4(CH_2)_2O_6$, konnte nur beim Erhitzen von Weinsäure mit Methylaldehyd und Salzsäure im geschlossenen Rohre in kleiner Menge erhalten werden. Sie löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung. — Aus vorstehenden und früheren Versuchsresultaten schliefsen die Verfasser, dafs das Carboxyl den Eintritt von Methylen erschwert, und dafs diejenige Configuration, welche in den Schleimsäure liefernden Stoffen sich findet, dem Eintritt von Methylen hinderlich ist. *O. H.*

J. E. de Vrij. Ueber das in den Chinarinden enthaltene Kalksalz und die einfache Darstellung von Chinasäure [2]). — Durch Extraction der gepulverten Chinarinde mit kaltem Wasser, Eindampfen der Flüssigkeit im Vacuum und Ausfällen mit Alkohol wird ein mit Chinaroth verunreinigtes Kalksalz abgeschieden, welches aus *Chinasäure*, *Chinagerbsäure* und Kalk bestehen dürfte. Durch Zerlegen des Kalksalzes kann reine *Chinasäure* gewonnen werden. *Ld.*

---

[1]) JB. f. 1892, S. 2450. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 937—938.

Schmitz u. Toenges. Verfahren zur Verarbeitung weinsäurehaltiger Rohproducte. D. R.-P. Nr. 90413[1]). — Die Weinsäure wird den zerkleinerten Rohmaterialien durch Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkalicarbonat entzogen und die Lauge mittelst einer Lösung von unterchlorigsauren Alkalien entfärbt. Auf Zusatz von Chlorcalcium in geringem Ueberschufs fällt sämmtliche Weinsäure als reines Kalksalz aus. *Ht.*

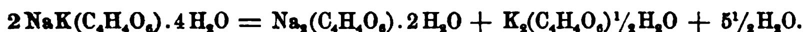
L. Briand. Neues Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure[2]). — Diese Modification des Verfahrens von Magnier de la Source[3]) wird folgendermafsen ausgeführt: 50 ccm klarer Wein werden mit überschüssigem Kaliumsulfat verrührt; nach zwei Tagen wird filtrirt und der Rückstand mit einer mit Kaliumsulfat und Weinstein gesättigten Mischung von Wasser und 15 grädigem Alkohol gewaschen. Im Uebrigen bleibt das Verfahren Magnier's de la Source unverändert. Zum Resultat sind 0,35 g Weinstein (entsprechend der Löslichkeit in gewöhnlichen Weinen) zu addiren. *Bl.*

H. T. Jarrett. Darstellung von Kaliumditartrat. Amer. Pat. Nr. 572 345 vom 1. Dec. 1896[4]). — Roher Weinstein wird zunächst in Natronlauge gelöst, um den Farbstoff zu zersetzen oder ihn unlöslich zu machen; hierauf setzt man Natriumcarbonat zur Fällung des Kalks und eine Kaliumverbindung zu. Man behandelt nun die Lösung mit einem Entfärbungsmittel und fällt endlich das *Kaliumditartrat* durch Zufügen einer Säure. *Sd.*

J. Docters van Leeuwen. Ueber die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung[5]). — Beim Eindampfen einer Lösung von Seignettesalz auf dem Wasserbade scheiden sich Krystalle ab, die nicht den Habitus des Seignettesalzes besitzen, und als Natriumtartrat, $C_4H_4O_6Na_2 . 2H_2O$, charakterisirt werden konnten. van Leeuwen schlofs hieraus, dafs bei höheren Temperaturen das Seignettesalz nicht mehr existenzfähig ist und in seine Bestandtheile zerfällt, die dann getrennt auskrystallisiren. Das Natriumtartrat, als das schwerer lösliche, fällt dabei zuerst aus. Der Umwandlungspunkt konnte nach der Dilatometermethode zwischen 54,5 und 55,5° fixirt werden, liegt also etwa bei 55°. Auch im festen Zustande erleiden übrigens die Seignettesalzkrystalle bei dieser Temperatur eine deutliche Zer-

[1]) Patentbl. 18, 103. — [2]) Ann. de Chim. appl. 1897, S. 321; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 919. — [3]) Compt. rend. 121, 774. — [4]) Chemikerzeit. 20, 1025. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 33—55.

setzung, die sich durch die eintretende Trübung und die Abscheidung von nadelförmigem Natriumtartrat bemerkbar macht. Die Frage, in welcher Weise der Zerfall erfolgt, konnte ebenfalls auf dilatometrischem Wege dahin entschieden werden, dafs beide Einzelsalze sich neben einander durch Zerlegung des Doppelsalzes bilden nach der Formel:



$$2\,NaK(C_4H_4O_6).4\,H_2O = Na_2(C_4H_4O_6).2\,H_2O + K_2(C_4H_4O_6)\tfrac{1}{2}H_2O + 5\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Um einen Ueberblick zu gewinnen über die Existenzfähigkeit von Seignettesalz und seinen Spaltproducten auch in Berührung mit einer Lösung, welche die Bestandtheile in wechselnden Mengen enthält, wurden einige Löslichkeitsbestimmungen nach dem Princip von Deventer ausgeführt. Die Temperatur von 55° entspricht, wie schon erwähnt, dem Umwandlungspunkt, in welchem beide Tartrate, das Seignettesalz, die gesättigte Lösung und der Dampf neben einander existiren. Der Punkt ist somit ein fünffacher. Unterhalb der Temperatur von 55° treten eigenartige Verhältnisse ein in Folge der verschiedenen Löslichkeit des Kaliumtartrats und des Natriumtartrats. Zwischen 40 und 55° hat man aus diesem Grunde ein sogenanntes Umwandlungsintervall. van Leeuwen discutirt weiterhin die erhaltenen Resultate auf Grund der Gibbs'schen Phasenregel und giebt eine graphische Darstellung der entsprechenden Curvensysteme. In analoger Weise, wie von Vriens[1]) die Bildungswärme des Cupribikaliumchlorids aus seinen Componenten berechnet wurde, hat van Leeuwen dies auch für das Seignettesalz durchzuführen versucht. Die Dampfspannungen der Einzeltartrate und des Doppelsalzes wurden experimentell bestimmt und aus dem Verhältnifs derselben ergab sich die Bildungswärme des Doppelsalzes zu 2245 resp. 2527 und 2502 Cal. Aus den von Berthelot gemessenen Lösungswärmen der drei Salze läfst sich die Umwandlungswärme gleichfalls berechnen. In guter Uebereinstimmung mit obigen Zahlen findet man auf diese Weise den Werth 2373 Cal. Auch aus Lösungen des Natriumammoniumtartrats scheidet sich bei höherer Temperatur ein nadelförmiges Krystallisat ab. Nachdem die hier sehr schwierige Trennung von der Mutterlauge gelungen war, erwies sich dasselbe wiederum als Natriumtartrat, $Na_2(C_4H_4O_6).2\,H_2O$. Die Spaltung erfolgt hier, wie dilatometrisch festgestellt wurde, ebenfalls direct nach dem Schema:



$$2\,NaNH_4(C_4H_4O_6)4\,H_2O = Na_2(C_4H_4O_6)2\,H_2O + (NH_4)_2(C_4H_4O_6) + 6\,H_2O,$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 195.

derjenigen beim Seignettesalz und bei den Doppelracematen genau entsprechend. Als Umwandlungstemperatur ergab sich etwa 58,5° mittelst dilatometrischer Messung und 59° aus der Bestimmung der Dampfdruckcurven nach der Angabe von van 't Hoff. van Leeuwen theilt schliefslich noch mit, dafs unter gewissen, leider nicht näher definirbaren, Umständen an Stelle des Natriumtartrats mit 2 Mol. Wasser ein Trihydrat desselben Salzes ausfiel. Bei den Versuchen, dieses Trihydrat durch Aussäen in gesättigten und unterkühlten Lösungen zu züchten, erwies es sich als sehr labil und leicht in das stabilere Bihydrat überführbar. Ob es vielleicht nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen existenzfähig ist, konnte nicht ermittelt werden, weil seine willkürliche Herstellung bisher nicht wieder gelang. *R.*

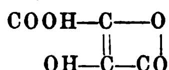
G. Meifsner. Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihrer Imide[1]). — Ladenburg hat beobachtet, dafs Weinsäure beim Kochen mit Alkali inactivirt wird. Um die näheren Bedingungen dieser Reaction zu finden, hat Verfasser eine Anzahl Versuche gemacht und gefunden, dafs die günstigsten Resultate erzielt werden, wenn das Molekularverhältnifs von Säure und Alkali = 1 : 12 ist, und dafs Natron stärker als Kali einwirkt. Die inactivirte Säure ist ein Gemisch aus Traubensäure und Mesoweinsäure und die Menge der letzteren ist eine sehr geringe. Gröfsere Mengen Mesoweinsäure werden nach Jungfleisch's[2]) Methode durch Erhitzen von Weinsäure mit Wasser erhalten, wenn man eine Temperatur von 160 bis 165° innehält. Die Imide der Mesoweinsäure sollten aus den entsprechenden sauren Aminsalzen durch Erhitzen über die Schmelztemperatur gebildet werden. Die Methyl- und Aethylimide existiren aber nicht bei der Schmelztemperatur, sondern lagern sich in die Traubensäureimide um. Nur das *Benzylimid*, $C_4H_4O_4N . C_2H_5$, wurde in dieser Weise erhalten. Es schmilzt bei 123 bis 126° und läfst sich von dem zugleich gebildeten schwerer löslichen Benzyltraubensäureimid durch Krystallisation aus Wasser trennen. *Ht.*

H. J. Horstmann Fenton. Constitution einer neuen, bei der Oxydation von Weinsäure entstehenden zweibasischen Säure[3]). — Die bei der Oxydation von Weinsäure unter gewissen Bedingungen entstehende zweibasische *Säure* $C_4H_4O_6 . 2H_2O$, über deren Bildungsweise und Derivate schon früher[4]) berichtet worden ist, ist eine schön krystallisirende Verbindung mit Perlmutterglanz,

[1]) Ber. 30, 1574—1578. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 19, 101 (1873). — [3]) Chem. Soc. J. 69, 546—562. — [4]) JB. f. 1893, S. 163.

welche an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig ist, aber beim Erhitzen in einer neutralen Atmosphäre auf 60 bis 80° leicht ihr Krystallwasser verliert, wobei sie in ein weifses, amorphes Pulver übergeht. Sie löst sich ziemlich wenig in kaltem, dagegen leicht in warmem Wasser und ist in der wässerigen Lösung sehr wenig beständig, indem sie darin fast quantitativ in Kohlensäure und Glycolaldehyd zerfällt. Durch Brom wird die Säure in Gegenwart von Wasser quantitativ zu Dihydroxyweinsäure oxydirt, und bei der Reduction derselben mit Jodwasserstoff erhält man schliefslich Bernsteinsäure, und bei unvollständiger Einwirkung wahrscheinlich Traubensäure. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin (3 Mol.) auf die Säure (1 Mol.) in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhält man das *Phenylhydrazinsalz*, $C_4H_4O_6 . 2 N_2H_3C_6H_5$, welches in flachen, schiefen, glänzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol so gut wie unlöslichen Tafeln krystallisirt und mit Eisenchlorid und Alkali nach einigem Stehen die charakteristische violette Färbung giebt. Der Methyläther und der Aethyläther der Säure reagiren mit Phenylhydrazin nicht. Mit Hydroxylamin giebt die Säure ein unter Zersetzung bei 115 bis 117° schmelzendes *Hydroxylaminsalz*, welches mit Eisenchlorid und Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Der Methyläther und der Aethyläther der Säure reagiren mit Hydroxylamin nicht. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Dimethyläther der Säure erhält man eine *Diacetylverbindung*, $(COOCH_3)-(CO-COCH_3)=(CO-COCH_3)-(COOCH_3)$, welche in schönen glänzenden, langen, schiefen, bei 101,5° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslichen Prismen krystallisirt und beim Behandeln mit Eisenchlorid und Alkali erst nach dem Verseifen mit Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht ein *Diacetylanhydrid*, $O(-CO-CO-COCH_3, -CO-CO-COCH_3)$, welches kleine, hexagonale, bei 98° schmelzende, in Aether und kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Eisessig und heifsem Wasser leichter lösliche Tafeln bildet und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid allein eine schöne violette Färbung giebt. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Säure erhält man in analoger Weise ein *Dibenzoylanhydrid*, $O(-CO-CO-COC_6H_5, -CO-CO-COC_6H_5)$, welches in sehr feinen, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 167 bis 168° krystallisirt, in

Wasser selbst in der Wärme unlöslich ist und beim Behandeln mit Eisenchlorid und Alkali nach kurzer Zeit die charakteristische violette Färbung giebt. Das *saure Anilinsalz der Säure* $C_4H_4O_6 . NH_2C_6H_5$ entsteht beim Behandeln von 1 Mol. Anilin mit etwas mehr als 1 Mol. Säure; es ist ein weifser, krystallinischer, unter Zersetzung bei 138,5° schmelzender Niederschlag, löst sich leichter in heifsem wie in kaltem Wasser und giebt beim Erhitzen mit Wasser einen hellgelben Niederschlag und mit Eisenchlorid und Alkali nach einigem Stehen die charakteristische violette Färbung. Das bei der Einwirkung von 1 Mol. Säure auf etwas mehr als 2 Mol. Anilin entstehende *normale Anilinsalz der Säure* $C_4H_4O_6 . 2NH_2C_6H_5$ ist ein amorpher Niederschlag, welcher unter Zersetzung bei 140 bis 141° schmilzt, sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter löst, beim Erhitzen der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag und mit Eisenchlorid und Alkali die charakteristische violette Färbung giebt. Beim Sättigen einer Lösung der Säure in absolutem Aether mit Bromwasserstoffsäure wurde merkwürdiger Weise der *Diäthyläther der Säure* $C_4H_2(C_2H_5)_2O_6$ erhalten, welcher in sehr feinen, schiefen Prismen krystallisirt, bei 72 bis 73° schmilzt, in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht, in Aether sehr leicht löslich ist und mit Eisenchlorid und Alkali nach kurzem Stehen die charakteristische violette Färbung giebt. Nach ihrem hier beschriebenen Verhalten scheint die Säure $C_4H_4O_6$ als eine *Dihydroxymaleïnsäure*, (COOH)–(COH)=(COH)–(COOH), aufzufassen zu sein. Beim Behandeln mit Eisessig und Bromwasserstoff geht die Dihydroxymaleïnsäure wahrscheinlich theilweise in die isomere *Dihydroxyfumarsäure* über wobei gleichzeitig noch eine fumaroide *Lactonsäure* von der Formel:



gebildet wird. *Wt.*

Bevan Lean und Frederic H. Lefs. Die Wechselwirkung von Aethylenchlorid und Natriummalonsäureester[1]. — Bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester ist, wie Perkin jun.[2] gezeigt hat, das Hauptproduct Trimethylendicarbonsäureester, woneben in kleiner Menge Butantetracarbonsäureester entsteht[3]. Wendet man Aethylenchlorid statt Aethylenbromid an, so ist die Ausbeute an letztgenanntem Ester gröfser[4]. Wie die Verfasser zeigen, bildet sich hierbei auch *Butantricarbon-*

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1062—1068. — [2]) Daselbst 47, 807. — [3]) Daselbst 51, 19. — [4]) Daselbst 65, 578.

säureester, $(CO_2C_2H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, der unter 32 mm Druck bei 200 bis 205° siedet, und *Adipinsäureester* vom Siedep. 245°. Verfasser führen die Bildung dieser Ester auf eine spaltende Wirkung von Natriumäthylat auf Butantetracarbonsäureester zurück. Es wurden weiter folgende Verbindungen dargestellt: *α-Aethylbutantricarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, welcher unter 32 mm Druck bei 200 bis 202° siedet; *α-Aethylbutantricarbonsäure*, die bei 155 bis 158° schmilzt, und *α-Aethyladipinsäure*, $CO_2H.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, die aus der vorgenannten Säure durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung entsteht und deren Schmelzpunkt bei 48 bis 50° gefunden wurde. Montemartini [1]) hat früher dieselben Verbindungen beschrieben. Ihre Eigenschaften weichen aber von den von ihm angegebenen etwas ab. *Ht.*

Knut T. Ström. Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Diisohexolacton [2]). — Das aus Isocaprolacton dargestellte Dilacton, in Schwefelkohlenstoff gelöst, giebt mit Brom ein *Monobromdiisohexolacton*, das sich in säulenförmigen Krystallen ausscheidet. Es bildet sich nur eine der beiden nach Fittig möglichen Verbindungen. Wird Bromwasserstoff unter Kühlung zu dem in Aether gelösten Dilacton eingeleitet, so erhält man eine ölige Substanz, wahrscheinlich ein Additionsproduct, das mit Wasser in Berührung allmählich in Dilacton übergeht. *Ht.*

Edv. Hjelt. Ueber die Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren [3]). — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen wurde die Verseifungsgeschwindigkeit einiger nach der Malonsäuremethode dargestellter Ester dreibasischer Säuren bestimmt. Die Reaction wurde in $^1/_{20}$-Normal-Lösungen in 96 proc. Alkohol ausgeführt, auf jedes Estermolekül kamen 3 Mol. Kalihydrat. Die Versuchstemperatur war 16°. Die Geschwindigkeitsconstante wurde nicht berechnet, sondern nur die nach bestimmten Zeiten verseiften Mengen. In folgender Tabelle sind die nach 160 Minuten zersetzten Mengen der verschiedenen Ester enthalten:

	Procente verseiften Esters
Aethenyltricarbonsäureester	69,6
Propenyltricarbonsäureester	44,0
Phenyläthenyltricarbonsäureester	40,8
Aethyläthenyltricarbonsäureester	25,3
Allylpropenyltricarbonsäureester	17,0

[1]) JB. f. 1896, S. 790. — [2]) Christiania Vidensk. selsk. förh. 1896, S. 8; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 42. — [3]) Ber. 29, 1867.

Aethenyltricarbonsäureester wird also schneller verseift als die Propenylverbindung; die Ester, in welchen beide Wasserstoffatome an dem zwischen den beiden Carboxylen gelegenen Kohlenstoffatom durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt sind, werden langsamer verseift als die, welche noch ein unsubstituirtes Wasserstoffatom enthalten. Unter ihnen zeigt die Phenylverbindung die gröfste Verseifungsgeschwindigkeit. — Im Anschlufs an diese Versuche wurde noch die Verseifungsgeschwindigkeit der Triäthylester der *Citronensäure*, *Aconitsäure* und *Camphoronsäure* untersucht. Bei den zwei zuerst genannten Estern geht die Untersuchung schnell, beim Camphoronsäureester hingegen träge vor sich, wie die folgende Zusammenstellung, die sich wieder auf 160 Minuten bezieht, zeigt:

	Procente verseiften Esters
Citronensäureester	76,0
Aconitsäureester	56,2
Camphoronsäureester	15,5

Die langsame Verseifung des Camphoronsäureesters scheint dem Verfasser gegen die Camphoronsäureformel von Tiemann, hingegen zu Gunsten der Formel von Bredt zu sprechen. *H. G.*

B. T. von Epstein. Beitrag zur Synthese mehrbasischer Säuren [1]). — Durch Einwirkung von 1 Mol. Dichloressigsäureester und 1 Mol. Dibrompropionsäureester auf 2 Mol. Natriummethylmalonsäureester hat Verfasser die Ester der fünfbasischen Säuren:



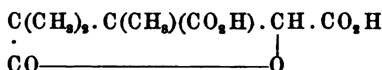
erhalten. Durch Verseifen und unter Vermittelung der Bleisalze wurden die freien Säuren gewonnen. Aus Acetonlösung krystallisiren sie in Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösen. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt, da sie schon bei gelinder Erwärmung Kohlendioxyd abspalten. Bei 150° zerfallen sie vollständig in 2 Mol. Kohlendioxyd und Di- bezw. Trimethyltricarballylsäure. Die *Dimethyltricarballylsäure* schmilzt bei 177 bis 178° und scheint identisch mit der von Zelinski und Tshernoswitow [2]) erhaltenen Säure zu sein. Die *Trimethyltricarballylsäure* ist der vorgenannten sehr ähnlich.

---

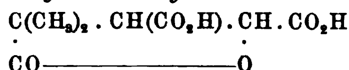
[1]) Anz. Akad. Diss. Krakau 1897, S. 273; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 243. — [2]) JB. f. 1896, S. 693.

Sie schmilzt bei 180 bis 181°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Sie ist isomer mit Camphoronsäure. *Ht.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Ueber cis- und trans-Isomerie bei Lactonen [1]). — Kachler und Spitzer [2]) haben zwei isomere Lactonsäuren bei der Bromirung der Camphoronsäure erhalten. Sie müssen als structuridentisch angesehen werden, nämlich:



und demnach geometrisch isomer sein. Die entsprechenden *Lactonsäuren* der *Oxydimethyltricarballylsäure*:



sind von den Verfassern dargestellt und auf ihr Verhalten untersucht worden. Die *cis-Lactonsäure*, das Hauptproduct bei Einwirkung siedenden Wassers auf Bromdimethyltricarballylsäure, schmilzt bei 207° und ist früher beschrieben worden [3]). Die *trans-Lactonsäure* bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation der Dioxyisocamphoronsäure. Sie ist in Wasser schwerer löslich als die cis-Säure und schmilzt bei 211 bis 212°. Wird die cis-Form längere Zeit auf 150° erhitzt, so geht sie zu $^{9}/_{10}$ in die trans-Form über. Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung ein kleiner Theil der trans-Form in die cis-Säure übergeführt. Die Verhältnisse liegen hier gerade so wie bei den Hexahydrophtalsäuren. Eine bemerkenswerthe Beobachtung ist die, dafs jede Lactonsäure bei Ueberführung in das dreibasische Baryumsalz und, daraus wieder frei gemacht, in der ursprünglichen Form zurückgewonnen wird. *Ht.*

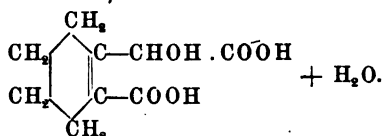
J. Bredt. Untersuchungen über die Constitution des Camphers und seiner Derivate. III [4]).

J. Bredt. Die Camphoronsäure. — Die Camphoronsäure steht in enger genetischer Beziehung zum Campher, zur Camphorsäure und zur Camphansäure. Bei der Bildung von Camphoronsäure durch Oxydation des Camphers entstehen nicht nur, wie zunächst gefunden wurde, die beiden genannten Säuren gleichzeitig, sondern beide sind als Vorstufen der Oxydation zur Camphoronsäure anzusehen. Camphoronsäure enthält ein Kohlenstoff-

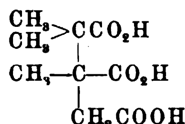
---

[1]) Ber. 30, 1958—1962. — [2]) JB. f. 1888, S. 1645. — [3]) Ber. 29, 2794. — [4]) Ann. Chem. 292, 55—132.

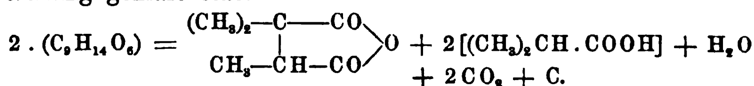
atom weniger als die Vorstufen und entspricht der Formel $C_9H_{14}O_6$. Kachler, der Entdecker der Säure, hat auch zuerst versucht, sich eine Constitution der Säure zurecht zu legen. Da er jedoch von der irrigen Ansicht ausging, dafs die Camphoronsäure eine zweibasische Oxysäure sei, die 1 Mol. H_2O nach der Formel $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ enthielte, so kam er zu der Constitution:



Diese Formel stand in Widerspruch mit der Thatsache, dafs die Säure kein Bromadditionsproduct und bei der Kalischmelze andere Producte liefert, als obige Formel verlangt. Kifsling u. Reyher haben mit demselben Erfolge versucht, die Camphoronsäure als Oxysäure darzustellen. Verfasser gelangte bei seinen Untersuchungen zu dem Resultat, dafs die Camphoronsäure drei Carboxyle enthält, die, nach der Beständigkeit der Säure zu schliefsen, auf drei verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sein sollten. So kam man zunächst zu der Auffassung, dafs die Camphoronsäure eine Isopropyltricarballylsäure sei. Als dann aber die Beobachtung gemacht wurde, dafs bei langsamer Destillation die Camphoronsäure zerfällt in 1. Trimethylbernsteinsäure, 2. Isobuttersäure, 3. Kohlensäure, 4. Wasser, 5. Kohle, 6. phoronartige Substanzen, wurde diese Auffassung aufgegeben zu Gunsten der einer Trimethylcarballylsäure:

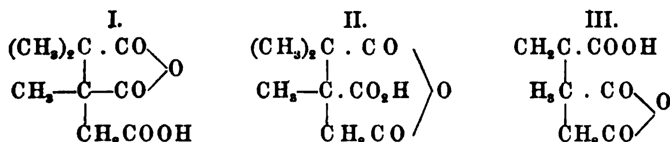


Die Spaltung der Camphoronsäure findet nach obiger Formel der Gleichung gemäfs statt:

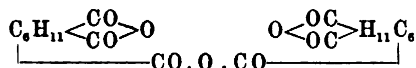


Bei der Spaltung wurden erhalten 70 Proc. der Theorie Trimethylbernsteinsäure, 50 Proc. der Theorie Isobuttersäure und nahezu die theoretische an Kohlensäure. Zur Darstellung von Camphoronsäure wurden 500 g Campher mit 2500 g Salpetersäure ($d = 1,4$) drei bis vier Wochen ununterbrochen in einem oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossenen Rundkolben, an dessen Hals ein sanft aufsteigendes Kühlrohr angeblasen

war, auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte die in Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure aus und wurde abfiltrirt; das Filtrat wurde eingedickt und vollkommen durch Eindampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit. Den Rückstand löst man in wenig heifsem Wasser und fügt $BaCO_3$ hinzu. Es scheidet sich dann zunächst das schwerer lösliche camphersaure Baryum ab. Erwärmt man dann nach dem Filtriren und neutralisirt mit siedender Barytlauge, so scheidet sich das camphoronsaure Baryum in Form eines schweren sandigen Pulvers aus. Aus dem Salze setzt man die Camphoronsäure mit starker Salpetersäure in Freiheit und krystallisirt schliefslich aus wenig heifsem Wasser um. Aus 1 kg Campher wurden so 100 g reine Camphoronsäure gewonnen. Der Schmelzpunkt der Camphoronsäure hängt von der Art des Erhitzens sehr ab, da die Säure leicht in ihr Anhydrid übergeht. Bei langsamem Erhitzen tritt das Schmelzen bei 136 bis 137° ein, wird dagegen das Bad auf 139° vorgewärmt, so zeigte die dann eingeführte Substanz den Schmelzp. 151°. Bei gewöhnlicher Temperatur erwies sich die Camphoronsäure als dreibasisch in alkoholischer Lösung. Die Acidität in wässeriger Lösung hängt jedoch von der Temperatur ab. Bei — 2° wurde die für 3 NaOH berechnete Menge Natronlauge verbraucht, bei + 19° nur noch 95,2 Proc., bei + 50° nur noch 95,2 Proc. der berechneten Menge. Bei 100° genügten schon 70,2 Proc. der berechneten Menge zur Neutralisation. Dieser Vorgang ist nicht mit Abspaltung von CO_2 verbunden, sondern beruht wahrscheinlich auf hydrolytischer Spaltung der Neutralsalze bei höherer Temperatur. Aehnlich verhalten sich Camphersäure (bei 100° 94,44 Proc.), Tricarballylsäure (91,76 Proc.) und Trimethylbernsteinsäure (82,66 Proc.). Für die Tribasicität der Camphoronsäure spricht auch der von Stohmann gefundene Werth der Verbrennungswärme = 987,1 Cal. (berechnet als Trimethylcarballylsäure 986,1 Cal.). — Der Camphoronsäureformel von Bredt entsprechen drei verschiedene Anhydrocamphoronsäuren:



Ferner sind drei Ganzanhydride der allgemeinen Formel:



möglich, ebenso drei Anhydrochloride und drei Anhydromonoalkylester. Hinzu kämen dann noch drei isomere saure Ester, sowie die drei Dialkylester. Dagegen ist nur ein Trialkylester möglich. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt nur ein Theil mit Sicherheit bekannt; doch geht aus ihnen die Existenz von drei Carboxylen vollständig hervor. — Zur Darstellung der Anhydrocamphoronsäure wird die lufttrockene Camphoronsäure in Aether suspendirt, mit Acetylchlorid am Rückflufskühler erhitzt, bis die Säure vollkommen in Lösung geht. Auf langsamen Zusatz von Ligroin schied sich die Anhydrosäure in schönen Krystallen aus, die bei 139° schmolzen und dem rhombischen System ($a:b:c = 0{,}96887:1:0{,}80866$) angehörten. Mit PCl_5 behandelt, geht die Anhydrosäure in dem entstehenden Phosphoroxychlorid vollkommen in Lösung, dann geht nach Abdestilliren des Oxychlorids im Vacuum das Säurechlorid bei 159 bis 160° über und erstarrt allmählich in der Vorlage. Das Chlorid ist nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei Isomeren. Das *α-Chlorid*, von Kachler schon erhalten, entsteht am besten, wenn man das mit PCl_5 erhaltene Reactionsproduct aus der Phosphoroxychloridlösung krystallisiren läfst. Die dünnen Blättchen schmelzen bei 131 bis 132° und gehen beim Destilliren im Vacuum in das *β-Chlorid* über, das aus Aetherligroin in schönen, bei 38 bis 39° schmelzenden Krystallen erhalten wird, die dem rhombischen System ($a:b:c = 0{,}3819:1:0{,}2801$) angehören. Siedepunkt bei 10 mm Druck 151°. Der *Trimethylester* der *Camphoronsäure* wurde erhalten, als in die methylalkoholische Suspension des camphoronsauren Baryums Salzsäure eingeleitet wurde und nachdem der Alkohol abgedunstet und der saure Ester durch Na_2CO_3 entfernt war, mit Aether ausgezogen wurde. Siedep. 155° bei 12 mm Druck. Der *saure Dimethylester*, aus der Sodalösung gewonnen, ist ein dicker Syrup und wurde auch aus dem α-Chlorid erhalten. Beim Destilliren spaltet er Alkohol ab und bildet α- und β-Anhydrosäuremonomethylester. Der α-Ester ist in Aether schwer löslich, und bildet aus warmem Methylalkohol bei 138° schmelzende Krystalle. Krystallform rhombisch. Siedep. 166 bis 167° bei 12 mm Druck. Der ebenfalls rhombisch krystallisirende β-Ester schmilzt bei 45° und siedet bei 156° unter 10 mm Druck. Die grofsen Krystalle zeigen das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}7642:1:0{,}4331$. Dieser Ester entsteht auch aus dem β-Chlorid. Der β-Ester geht beim Stehen mit Wasser in den bei 125 bis 126° schmelzenden Camphoronsäuremonomethylester über, der in Nadeln krystallisirt. Aus dem α-Anhydroester den entsprechenden Camphoronsäureester

zu erhalten, gelang nicht, da Verseifung eintrat. Wird das α-Anhydrochlorid mit Methylalkohol behandelt, so entsteht der oben beschriebene Dimethylester der Camphoronsäure. Aus dem β-Chlorid entsteht unter denselben Bedingungen stets der β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester. Der *Camphoronsäuretriäthylester* siedet unter 13 mm Druck bei 172°, bei gewöhnlichem Druck bei 301 bis 302°. *Camphoronsäurediäthylester* wurde schon von Kifsling erhalten, der auch bereits den Uebergang in Anhydrocamphoronsäuremonoäthylester fand. Der Siedepunkt wurde bei gewöhnlichem Druck bei 298 bis 300° gefunden. Diesen Ester kann man auch erhalten, wenn der Monoäthylester der Camphoronsäure mit Acetylchlorid anhydrisirt wird. Der letztgenannte entsteht umgekehrt aus dem Anhydroester durch Stehenlassen mit Wasser und bildet bei 128 bis 129° schmelzende Krystalle, die monoklin sind ($a:b:c = 1,7838:1:1,0180$; $\beta = 78° 24'$). — Verfasser hat ferner die Zersetzung der Camphoronsäure bei höherer Temperatur einer quantitativen Untersuchung unterzogen. Als Hauptproducte waren Isobuttersäure, Trimethylbernsteinsäureanhydrid und Kohlensäure entstanden. Zum Vergleich wurde nach dem Verfahren von Bischoff[1]) synthetische Trimethylbernsteinsäure dargestellt. Isobuttersäure wurde nach Volhard bromirt und esterificirt und der gebildete Isobrombuttersäureäthylester in die mit Natriumdraht versetzte Xylollösung des Methylmalonesters eingetragen und zwei Tage lang auf 180 bis 190° erhitzt. Die Xylollösung wurde dann mit Aether aufgenommen und das Reactionsproduct schliefslich fractionirt. Die erste Fraction siedete unter 13 mm Druck bei 155°, wurde mit Salzsäure verseift und die Säure mit Acetylchlorid anhydrisirt. Das Anhydrid ging unter 12 mm Druck bei 101 bis 108° über. Die zweite Fraction vom Siedep. 162° bei 14 mm Druck wurde ebenso behandelt und aus beiden Fractionen die niedrig siedenden Antheile als Trimethylbernsteinsäureanhydrid erkannt. Daneben entsteht als höher siedender Körper Dimethylglutarsäure. Beide Säuren können auch durch Ueberführung in die Calciumsalze und Abfiltriren des in der Hitze unlöslichen Calciumsalzes getrennt werden. In der Kälte fällt das Calciumsalz mit $3H_2O$ bei 100° mit 1 Mol. H_2O Krystallwasser. Das reine Anhydrid zeigt den Schmelzp. 31° und den Erstarrungsp. 26°. Die Säure selbst krystallisirt im rhombischen System ($a:b:c = 0,8297:1:0,6585$). Der Schmelzpunkt der Säure hängt sehr von der Art des Erhitzens ab, wie bei allen

---

[1]) Ber. 24, 1046.

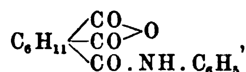
Substanzen, die in der Nähe des Schmelzpunktes Wasser abspalten. Im Uebrigen erwies sich die synthetische und die aus Camphoronsäure gewonnene Trimethylbernsteinsäure als vollkommen identisch. Ein Versuch, die Camphoronsäure synthetisch aus Bromtrimethylbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester aufzubauen, gelang nicht. Zum Schlufs unterzieht Bredt die von Wagner aufgestellte Campherformel einer eingehenden Kritik. Wagner ist für die Camphoronsäure zu derselben Auffassung wie Bredt gelangt, doch ist die Ableitung eine ganz andere, da die Camphersäure von Wagner als Tetramethylendicarbonsäure und gleichzeitig als der Adipinsäurereihe angehörig aufgefafst wird, wogegen Bredt sie für eine Pentamethylendicarbonsäure der Glutarsäurereihe hält. Sehr zu Gunsten der letzteren Auffassung sprechen die thermischen Daten der Camphersäure. Nach Stohmann ist die molekulare Verbrennungswärme der Camphersäure $= 1244{,}3$ Cal., während sich für (Pentamethylendicarbonsäure $+ 3 \times CH_2$) $776{,}0 + 469{,}8 = 1245{,}8$ Cal. berechnet. Ebenso hält Verfasser die Auffassungen von Tiemann für unzutreffend.
Mr.

J. Bredt. Untersuchungen über die Constitution des Camphers. IV und V. Die Camphoronsäure (Fortsetzung), Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure [1]. — Den durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anhydrocamphoronsäure erhaltenen isomeren Monochloriden [2]) scheint dieselbe Formel zuzukommen; die Verschiedenheit dürfte stereochemischer Natur sein in ähnlicher Weise, wie solches für die verschiedenen Modificationen der Dimethyltricarballylsäure angenommen wird [3]). Für diese Auffassung spricht, dafs das α-Chlorid durch Destillation im Vacuum in das isomere β-Chlorid übergeht, dafs beide dasselbe Anhydrocamphoronsäureanilid bilden und beim Bromiren die gleichen bromirten Chloride liefern. Bei der Einwirkung von Brom auf α- wie auf β-Chlorid erhält man in annähernd derselben Ausbeute ein in Aether schwer lösliches, krystallinisches und ein leicht lösliches, flüssiges Bromanhydrocamphoronsäurechlorid. Letzteres geht bei der Destillation in ersteres über. Das feste Chlorid giebt bei der Einwirkung von Essigsäure Bromanhydrocamphoronsäure, beim Kochen mit Wasser eine Lactonsäure, die Camphoransäure, während das flüssige Chlorid mit Wasser β-Oxycamphoronsäure liefert. Beide Säuren wurden von Kachler [4]) durch Ein-

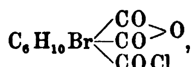
---

[1]) Ann. Chem. **299**, 131—160. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **29**, 616. — [4]) Monatsh. Chem. **9**, 726; JB. f. 1888, S. 1640 ff.

wirkung von Brom auf Camphoronsäure erhalten und als α- und β-Oxycamphoronsäure beschrieben. Camphoransäure ist eine zweibasische Lactonsäure, welche, im Vacuum destillirt, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Camphoransäureanhydrid übergeht. Dasselbe Anhydrid entsteht beim Erhitzen von β-Oxycamphoronsäure unter Abgabe von 2 Mol. Wasser. Es gelang nicht, die Camphoransäure in die entsprechende α-Oxysäure überzuführen. Camphansäure, resp. die dieser entsprechende α-Oxysäure und die β-Oxycamphoronsäure dürften stereochemisch verschieden, sonst gleichartig constituirte Verbindungen sein, ähnlich den durch Oxydation von Ribonsäurelacton und Xylose erhaltenen Trioxyglutarsäuren [1]). Die Camphoransäure selbst hat nicht, wie Kachler annimmt, die gleiche rationelle Zusammensetzung wie die β-Oxycamphoronsäure. Die lufttrockene Camphoransäure enthält vielmehr 1 Mol. Krystallwasser, ebenso der Monomethylester, während der Dimethylester ohne Wasser krystallisirt und nach der Formel $C_9H_{10}O_6(CH_3)_2$ zusammengesetzt ist. Deshalb wurde die von Kachler gebrauchte Bezeichnung fallen gelassen und der Name Camphoransäure gewählt, um an die nahe Beziehung der Säure zur Camphansäure zu erinnern. Die Lactonnatur der Säure wird auch noch dadurch bewiesen, dafs bei der Destillation des Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylesters Brommethyl abgespalten wird, wobei sich das Anhydrid der Lactonsäure bildet in gleicher Weise, wie das Isocaprolacton aus γ-Bromisocapronsäureester [2]). Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure zerfallen, entgegen den Angaben Kachler's [3]), beide beim Schmelzen mit Kalihydrat in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure. — *Experimenteller Theil.* I. Anhydrocamphoronsäureanilid,



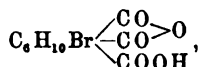
1. aus α-Anhydrocamphoronsäurechlorid [4]), Schmelzp. 131°, gab bei der Einwirkung von Anilin in Benzollösung ein in warzenförmigen Massen krystallisirendes, bei 202 bis 203° schmelzendes Anilid; 2. bei 38° schmelzendes β-Chlorid gab in ätherischer Lösung dasselbe Anilid wie das α-Chlorid. — II. Bromanhydrocamphoronsäurechlorid,



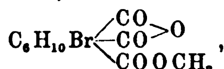
---

[1]) Ber. 24, 4223; 27, 3212. — [2]) Ber. 19, 515. — [3]) Ann. Chem. 159, 302. — [4]) Vorstehendes Referat.

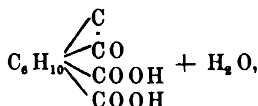
durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Anhydrocamphoronsäurechlorid wurden zwei bromirte Chloride erhalten und zwar aus α- wie aus β-Chlorid die gleichen Producte. Das eine ist in Aether schwer löslich und wurde aus Benzol in bei 168° schmelzenden Krystallen des monosymmetrischen Systems erhalten. Es läſst sich im Vacuum unzersetzt sublimiren und geht beim Kochen mit Wasser in Camphoransäure über. Das zweite bromirte Chlorid ist in Aether leicht löslich, geht bei der Destillation im Vacuum anscheinend in das weiſse bromirte Chlorid über und liefert beim Kochen mit Wasser β-Oxycamphoronsäure. — III. Bromanhydrocamphoronsäure,



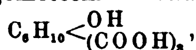
erhalten durch Erhitzen des Bromanhydrocamphoronsäurechlorids mit Eisessig, schmilzt bei 154°, wird von kalter Sodalösung ohne Aufspaltung der Anhydridbindung gelöst und geht beim Kochen mit Wasser in Camphoransäure über. — IV. Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylester,



denselben erhält man durch Kochen des bei 168° schmelzenden bromirten Chlorides mit Methylalkohol, bis alles in Lösung gegangen, und Umkrystallisiren der, nach schneller Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle aus Aether, in bei 100° schmelzenden Krystallen des rhombischen Systems, welche gemessen wurden. Bei 15 mm Druck siedet der Ester unzersetzt bei 177°. Läſst man die bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das bromirte Chlorid ausscheidenden Krystalle mit der Mutterlauge stehen, so lösen sich dieselben wieder auf und man erhält nach Verdunsten des Methylalkohols eine isomere Verbindung — β-Monomethylester der Bromanhydrocamphoronsäure. Derselbe scheidet sich aus Aether in, von denen des α-Monomethylesters verschiedenen, Krystallen des rhombischen Systems ab, welche ebenfalls gemessen wurden. Sie schmelzen bei 142° und zersetzen sich bei der Destillation im Vacuum unter Bildung von Camphoransäureanhydrid und Abspaltung von Brommethyl. — V. *Camphoransäure*,



wurde nach der Vorschrift von Kachler und Spitzer[1]) dargestellt und aus Wasser in sehr grofsen, bei 209 bis 210° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Säure gab beim Titriren für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. Beim Erhitzen im Vacuum geht sie in das Anhydrid über, welches unter 10 mm Druck bei 175° siedet und bei 136 bis 137° schmilzt. — VI. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Camphoransäure in Methylalkohol wurde ein Gemenge des neutralen und sauren Esters erhalten, welche durch Natroncarbonat getrennt wurden. Der Dimethylester krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 111° schmelzen und kein Krystallwasser enthalten. Der Monomethylester scheidet sich aus Wasser in tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 81 bis 83° schmelzen, bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlieren und in den bei 157° schmelzenden wasserfreien Ester übergehen. Der Dimethylester wurde auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf das bromirte Chlorid, der Monomethylester durch Einwirkung von Methylalkohol auf Camphoransäureanhydrid erhalten. Sämmtliche Krystalle wurden gemessen. — VII. β-Oxycamphoronsäure,



$$C_6H_{10}<^{OH}_{(COOH)_2},$$

neben Camphoransäure nach dem Verfahren von Kachler und Spitzer erhalten, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, bei 247 bis 249° schmelzenden Krystallen und giebt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, $C_9H_{12}O_6$. Ueber 250° erhitzt, giebt die Säure 2 Mol. Wasser ab und bildet ein Anhydrid, $C_9H_{10}O_5$, welches mit dem Anhydrid der Camphoransäure identisch ist und durch Wasseraufnahme in diese übergeht. — VIII. Umwandlung von Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferte Camphoransäure 85 Proc., β-Oxycamphoronsäure 95 Proc. der Theorie an Trimethylbernsteinsäure. *Kl.*

W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe. Synthese der i-Camphoronsäure[2]). — Zum Beweise der Richtigkeit der von Bredt[3]) aufgestellten Camphoronsäureformel wurde versucht, die Säure aus der ααβ-Trimethyl-β-hydroxyglutarsäure zu erhalten, deren Aethylester nach zwei verschiedenen Methoden, welche allen Zweifel an der Constitution ausschliefsen, dargestellt wurde: 1. durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Acetessigester und Bromisobuttersäureäthylester, 2. durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Dimethylacetessigester und Bromessigester. Als Nebenproduct tritt Trimethylglutaconsäureester auf. Der Tri-

[1]) JB. f. 1888, S. 1640 ff. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 1169—1194. — [3]) Ber. 26, 3049.

methylhydroxyglutarsäureäthylester wurde als farblose, unter 30 mm Druck bei 165° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge wird der Ester zersetzt unter Bildung von Essigsäure und Isobuttersäure; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird er verseift unter gleichzeitiger Bildung kleiner Mengen Trimethylglutaconsäure. Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure entsteht letztere Säure allein. $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-hydroxyglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2H$, ist in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, bei 128° schmelzenden Prismen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Ester bildet sich Chlortrimethylglutarsäureester, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.CCl(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, siedend bei 139° unter 20 mm Druck, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid die entsprechende Bromverbindung, Siedep. 145° bei 18 mm Druck. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Chlor- oder Bromverbindung mit Cyankalium, so entsteht der Cyantrimethylglutarsäureester, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(CN)(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, als farbloses, unter 30 mm Druck zwischen 170 und 180° siedendes Oel, welches immer gröfsere Mengen Trimethylglutaconsäureester enthält. Wird dieses Gemenge durch concentrirte Salzsäure verseift, so erhält man ein öliges Product, welches in der Hauptsache aus i-Camphoronsäure und Trimethylglutaconsäure besteht. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich letztere krystallinisch aus. Der flüssige Antheil wird in verdünntem Ammoniak gelöst, mit einem Ueberschufs concentrirter Baryumchloridlösung versetzt, das Filtrat zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Baryumsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Aschan[1]) durch Mischen der d- und l-Camphoronsäure dargestellten i-Camphoronsäure überein. Sie krystallisirt in schönen, bei 169 bis 172° schmelzenden Prismen und geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid in die bei 136 bis 137° schmelzende i-Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, über, welche mit Anilin Camphoronanilsäure, Schmelzp. 149°, liefert. $\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutaconsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3):CH.CO_2H$, überall als Nebenproduct bei der Synthese der i-Camphoronsäure auftretend, wurde dargestellt 1. durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Trimethyloxyglutarsäureester, 2. durch Erhitzen von Trimethylbromglutarsäureester mit Diäthylanilin, 3. durch Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylchlorglutarsäureester. Die

---

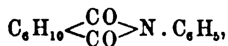
[1]) Ber. 28, 16 und 224.

Säure ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem reichlich löslich und krystallisirt daraus in bei 148° schmelzenden Tafeln. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganatlösung noch nach längerer Zeit. Silbersalz und Kupfersalz sind in Wasser kaum löslich, letzteres eignet sich vorzüglich zur Reindarstellung der Säure. Brom wird von der Lösung der Trimethylglutaconsäure erst nach längerem Stehen aufgenommen. Die gebildete Trimethyldibromglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)Br.CHBr.CO_2H$, scheidet sich aus der Lösung nach einigen Wochen in bei 169° schmelzenden, farblosen Krystallen ab, welche in Aether, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform weniger und in Benzol und Petroläther fast unlöslich sind. Die Trimethylglutaconsäure läfst sich nur schwer reduciren. Durch wiederholte Einwirkung von Natrium auf die siedende amylalkoholische Lösung erhält man ein Anhydrid, iso-Trimethylglutaconsäureanhydrid, $C_8H_{10}O_3$, welches aus Benzolpetroläther in prachtvollen, bei 107° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Trimethylhydroxyglutarsäureester. Durch Einwirkung von Anilin auf das Anhydrid in Benzollösung erhält man eine Anilsäure,



$$C_6H_{10}<^{CONH.C_6H_5}_{COOH},$$

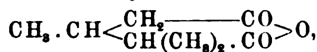
in farblosen Nadeln, welche bei 138° schmelzen und dabei in das entsprechende Anil,



$$C_6H_{10}<^{CO}_{CO}>N.C_6H_5,$$

übergehen. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, bei 148° schmelzenden Nadeln. Das Anhydrid läfst sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren; noch durch Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung geht dasselbe in die entsprechende iso-Trimethylglutaconsäure, $C_8H_{12}O_4$, über. Dieselbe krystallisirt in feinen, bei 133° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol, Aether und warmem Wasser leicht löslich sind. Schon durch Kochen der wässerigen Lösung geht die Säure in das Anhydrid über. Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag. Baryum-, Calcium- und Kupfersalze geben krystallinische Niederschläge.
$\alpha\alpha\beta$-Trimethylglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, dargestellt durch wiederholte Einwirkung von Natrium auf die siedende äthylalkoholische Lösung, ist in Wasser und den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmelzp. 112°.

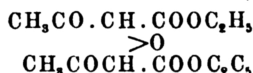
Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Silber- und Mercuronitrat amorphe Niederschläge, von denen der letztere in warmem Wasser löslich ist. Auf Zusatz von Bleiacetat und Mercurichlorid entsteht in der Kälte kein Niederschlag. Erst beim Erhitzen scheidet sich das Blei- bezw. Mercurisalz als amorpher Niederschlag ab. Bei der Destillation geht die Trimethylglutarsäure in das Anhydrid,



$$CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2\text{———}CO\\CH(CH_3)_2.CO\end{matrix}>O,$$

über, welches aus Petroläther in feinen, bei 39° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser geht es in die Säure zurück, mit Anilin bildet es eine in glänzenden, bei 155° schmelzenden Tafeln krystallisirende Anilsäure, welche sich unzersetzt destilliren läfst. *Kl.*

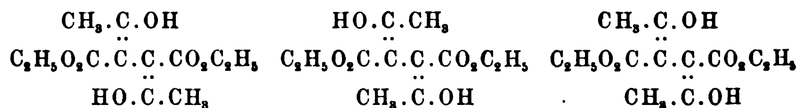
Carl Boettinger. Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigäthers [1]). — In einer kurzen Mittheilung berichtet Verfasser über noch nicht abgeschlossene Versuche, bei denen er zu dem Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Glyoxylsäure und Acetessigester (10 g) concentrirte Schwefelsäure (7 g) in kleiner Menge und unter längerem Stehenlassen innerhalb einiger Tage hinzufügt und hierbei auf Kosten der Glyoxylsäure, die vollständig in flüchtige Substanzen verwandelt wird, zu einem Aether einer Oxyketonsäure gelangt, für welche Verfasser nachstehende Formel annimmt:



$$\begin{matrix}CH_3CO.CH.COOC_2H_5\\>O\\CH_3COCH.COOC_2C_5\end{matrix}$$

Dieser Aether bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches in Wasser ganz unlöslich ist und weder durch Kälte noch aus organischen Lösungsmitteln in festem Zustande erhalten werden konnte. *Tr.*

Ludwig Knorr. Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester [2]). — Die Mittheilung enthält die Hauptergebnisse einer später zu veröffentlichenden ausführlichen Untersuchung. Das Studium des Diacetbernsteinsäureesters hat zu der Wahrnehmung geführt, dafs dieser Ester sowohl als Ketoform, als auch als Enolform aufzutreten vermag. Es konnten bis jetzt drei Enolformen (α_1, α_2, α_3), welche wahrscheinlich den Configurationen:



$$\begin{matrix}CH_3.C.OH & HO.C.CH_3 & CH_3.C.OH\\ \ddot{} & \ddot{} & \ddot{}\\ C_2H_5O_2C.C.C.CO_2C_2H_5 & C_2H_5O_2C.C.C.CO_2C_2H_5 & C_2H_5O_2C.C.C.CO_2C_2H_5\\ \ddot{} & \ddot{} & \ddot{}\\ HO.C.CH_3 & CH_3.C.OH & CH_3.C.OH\end{matrix}$$

[1]) Arch. Pharm. 234, 87—91. — [2]) Ber. 30, 2387—2389.

entsprechen und die zwei optisch inactiven Ketoformen (β und γ) isolirt werden. Sie zeigen Unterschiede in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit. Bei chemischen Umsetzungen liefern sie die gleichen Producte. Die Enolformen besitzen schwach sauren Charakter. Sämmtliche fünf Diacetbernsteinsäureester sind im flüssigen Zustande wie in Lösungen unbeständig, indem die Enolformen eine partielle Ketisirung, die Ketoformen eine partielle Enolisirung erleiden, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die ermittelten Verhältnisse sind für das Tautomerieproblem von grofser Bedeutung. *Ht.*

E. Pinerua. Ueber einige Farbenreactionen organischer Säuren, besonders Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure [1]). — Eine Lösung von β-Naphtol (0,02 g) in Schwefelsäure (1 ccm) giebt mit Weinsäure eine blaue, beim Erhitzen grün werdende Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe in Rothgelb über. Die durch Citronensäure hervorgerufene blaue Färbung geht nicht in Grün über; die verdünnte Lösung wird fast farblos. Aepfelsäure färbt sich grüngelb, beim Erhitzen mit dem Reagens gelb. Wasserzusatz bewirkt Orangefärbung. Verfasser beschreibt weiter Farbenreactionen des obigen Reagens mit Nitriten und die einer Lösung von Resorcin in Schwefelsäure mit Nitraten und Chloraten. *Bl.*

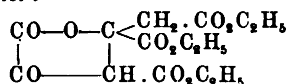
Ludv. Stahre. Die Erkennung der Citronensäure [2]). — Die Säure wird durch Kaliumpermanganat zu Aceton oxydirt und dieses durch Bromwasser in Bromoform verwandelt. Weinsäure und Aepfelsäure beeinträchtigen etwas den Nachweis. In diesem Falle ist es zweckmäfsiger, das Permanganat zuzusetzen, nachdem schon vorher Bromwasser zugefügt wurde. *Bl.*

William Trevor Lawrence. A Synthesis of Citric Acid [3]). — Es ist dem Verfasser gelungen, eine neue directe Synthese der Citronensäure aufzufinden. Ihr Aethylester entsteht nämlich bei Condensation zwischen Oxalessigester und Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink: $CO_2C_2H_5 . CH_2Br + CO_2C_2H_5 . CH_2 . CO . CO_2C_2H_5 + Zn + H_2O = CO_2C_2H_5 . CH_2 . C(OH)(CH_2 . CO_2C_2H_5) . CO_2C_2H_5 + ZnO + HBr$. Zur Identificirung wurde der Ester in Calciumcitrat übergeführt. Die Ausbeute an Citronensäureester ist gering, indem viele Nebenreactionen stattfinden. *Ht.*

Wilhelm Wislicenus u. Walter Beckh. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Oxalessigester [4]). — Die

[1]) Chem. News 75, 61; vgl. Compt. rend. 124, 291. — [2]) Nordisk Farmaceutisk Tidskrift 2, 141; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 36, 195. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 457—459. — [4]) Ann. Chem. 295, 339—366.

Darstellung und Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters sind bereits beschrieben worden[1]). Zu bemerken ist noch, dafs er mit Chlorbaryumlösung *Baryumoxalessigester*, $(C_8H_{11}O_5)_2Ba$, als ein bei 205° schmelzendes Krystallpulver giebt. Die entschieden salzartigen Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters in wässeriger Lösung zeigen sich auch in der Gefrierpunktserniedrigung, sowie Leitvermögen. Wie Verfasser früher beobachtet haben[1]), condensirt sich der Ammoniakoxalessigester leicht zu einer Verbindung $C_{14}H_{21}NO_9$: $2C_8H_{15}O_5N = C_{14}H_{21}NO_9 + C_2H_6O + NH_3$. Dieselbe geht durch Ansäuern in die von Claisen und Hori[2]) als Aconitoxalestersäure bezeichnete Verbindung über. Nach den Untersuchungen des Verfassers mufs dieser Körper indessen als *Oxalcitronensäurelactonester*:

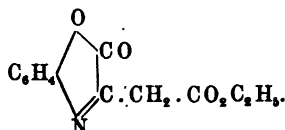


angesehen werden und das oben erwähnte Condensationsproduct ist somit als *Ammoniakoxalcitronensäurelactonester* zu bezeichnen. Durch directe Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 2 Mol. Oxalessigester wurde die *Natriumverbindung* des Oxalcitronensäurelactonesters erhalten: $C_8H_{11}O_5Na + C_8H_{12}O_5 = C_{14}H_{17}O_9Na + C_2H_6O$. Beim Ansäuern fällt der Ester aus. Versetzt man Oxalester in ätherischer Lösung mit Monoäthylamin unter guter Kühlung, so scheidet sich das *Additionsproduct von Aethylamin und Oxalessigester* aus. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 107°, ist in Wasser leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und mit Kupfersulfat einen Niederschlag von Kupferoxalessigester. Es wandelt sich beim Aufbewahren, leichter beim Kochen der alkoholischen Lösung, analog dem Ammoniakoxalessigester, in die *Aethylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactonesters* um. In ähnlicher Weise wurde unter Anwendung von Diäthylamin der *Diäthylaminoxalessigester* (Schmelzp. 109°) erhalten, welcher, wenn auch weniger leicht, sich zu *Diäthylaminoxalcitronensäurelactonester* (Schmelzp. 126°) condensirt. Oxalessigester und Piperidin vereinigen sich zu *Piperidinoxalessigester*, der bei 74° schmilzt und leicht in *Piperidinoxalcitronensäurelactonester* (Schmelzp. 93°) übergeht. Die tertiären Amine wirken in anderer Weise als die primären und secundären ein. Es entstehen nämlich hierbei keine Additionsproducte, sondern es findet sofort Condensation zu den entsprechenden Oxalcitronensäurelactonestern

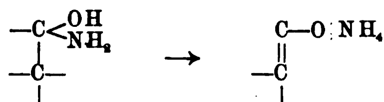
---

[1]) Ber. 28, 789. — [2]) JB. f. 1891, S. 1733.

statt. Die Versuche wurden mit Trimethylamin, Triäthylamin und Pyridin ausgeführt. Mit Benzylamin vereinigt sich Oxalessigester in normaler Weise. Das Additionsproduct, welches bei 88° schmilzt, ist auch nicht haltbar, verändert sich aber in anderer Weise als die schon erwähnten Additionsproducte. Es findet keine Condensation zu einem Oxalcitronensäurelactonester statt, sondern eine Spaltung, als deren leichtest faſsbares Product Oxalsäuredibenzylamid, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, nachgewiesen werden konnte. Mit o-Amidophenol condensirt sich Oxalessigester zu einer bei 102° schmelzenden Verbindung, $C_{12}H_{11}NO_4$, welche wahrscheinlich das *Lacton* einer *o-Oxyaniloxalessigestersäure* ist:



Die Verbindung spaltet sich leicht durch Alkali, wobei o-Amidophenol und Oxalessigestersäure gebildet werden. — Aus den salzartigen Eigenschaften des Ammoniakoxalessigesters und der entsprechenden Aminverbindungen in wässeriger Lösung und aus dem Umstande, daſs die tertiären Basen hier keine Additionsproducte eingehen, ziehen die Verfasser den Schluſs, daſs der Oxalessigester, welcher an der Grenze zwischen den schwächer und stärker sauren Ketonsäureestern steht, bei Ausschluſs von Wasser nur zur Bildung von aldehydammoniakartigen Additionsproducten befähigt ist, daſs diese aber durch Wasser in salzartige Ammoniumverbindungen übergehen, d. h. nach Art der Ammoniumverbindungen dissociiren:

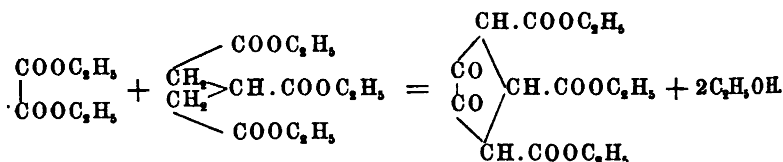


Ht.

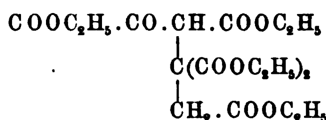
Wilhelm Wislicenus u. August Schwanhäuser. Ueber die Synthese ringförmiger Verbindungen mit Oxalsäureester [1]). — Während Oxalester sich nicht mit Bernsteinsäureester zu einer Tetramethylenverbindung condensirt, gelingt es leicht, mit Hülfe des Glutarsäureesters den Diketopentamethylendicarbonsäureester darzustellen [2]). — In ähnlicher Weise haben die Verfasser aus Tricarballylsäureester den *Diketopentamethylentricarbonsäureester* erhalten:

---

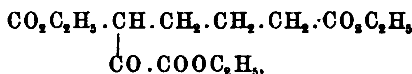
[1]) Ann. Chem. 297, 98—113. — [2]) Ber. 27, 965.



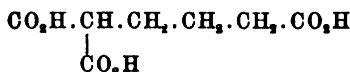
Bei Anwendung des Isallylentetracarbonsäureesters entsteht der gleiche Ester, indem beim Ringschlufs die eine Carboxäthylgruppe verdrängt wird und als Kohlensäureester austritt. Als Nebenproduct bei der Reaction bildet sich *Oxalisallylentetracarbonsäureester*:



Der 1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureester schmilzt bei 122 bis 123° und läfst sich auch im Vacuum nicht destilliren. Von Alkalien, Soda, Ammoniak und Natriumacetat wird er leicht gelöst. Bei Einwirkung von Natriumäthylat bildet sich sofort die *Dinatriumverbindung*, $C_{18}H_{16}Na_2 + 3^1/_2 H_2O$. Mit Phenylhydrazin entsteht ein *Osazon*, das bei 163 bis 164° schmilzt und mit o-Toluylendiamin ein *Tolazinderivat*, $C_{21}H_{24}N_2O_6$, dessen Schmelzpunkt bei 141 bis 142° liegt. Hierdurch ist der Ester als Diketoverbindung charakterisirt und die Annahme einer lactonartigen Constitution ausgeschlossen. — Die Versuche, aus Oxalester und Adipinsäureester ein Hexamethylenderivat zu erhalten, waren von negativem Erfolg. Bei Anwendung zweier Moleküle Natriumäthylat bildete sich der von Dieckmann [1]) erhaltene *Diketopentamethylencarbonsäureester*, bei Anwendung eines Moleküls entstand *Oxaladipinsäureester*:



aus welchem durch Kohlenoxydspaltung der *Adipincarbonsäureester* und aus diesem die *Adipincarbonsäure*:

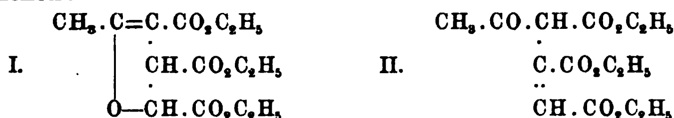


(Schmelzp. 139 bis 140°), gewonnen wird. *Ht.*

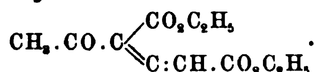
Siegfried Ruhemann. Contributions of the Knowledge of the β-Ketonic Acids. Part III [2]). — Die Ester, welche durch

[1]) Ber. 27, 102. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 323—329.

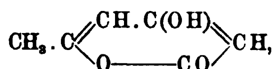
Einwirkung von Chlorfumarsäureester und α-Chlorcrotonsäureester auf die Natriumverbindungen der β-Ketonsäureester gebildet werden, hat Verfasser früher [1]) als hydrirte Furfuranderivate angesprochen. Die Molekularrefraction der Verbindungen entspricht aber nicht dieser Annahme. Die aus Chlorfumarsäureester (auch Chlormaleïnsäureester) und Natriumacetessigester erhaltene Verbindung ist nicht durch Formel I, sondern durch Formel II auszudrücken:



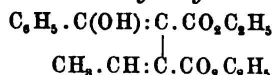
und demnach als *Acetaconitsäureäthylester* zu bezeichnen. Entsprechend müssen die aus Chlorfumarsäureester und Benzoylessigester, sowie aus Chlorcrotonsäureester und Acetessigester erhaltenen Ester constituirt sein und also als *Benzoylaconitsäureäthylester* und *Aceto-β-butylendicarbonsäureester* aufgefafst werden. Die durch Umsetzung zwischen Chlorfumarsäureester und Natriummethylacetessigester unter Essigesterabspaltung entstehende Verbindung ist nicht, wie früher angenommen wurde, Furfurandicarbonsäureester, sondern *Acetoallylendicarbonsäureester*:



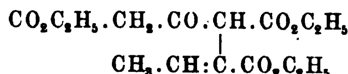
Bei Hydrolyse liefert der Ester eine Säure, die Verfasser als *Oxymethylcumalin*:



ansieht. Die Einwirkung von Chlorcrotonsäureester auf Natriumbenzoylessigester führt zu *Benzoylbutylendicarbonsäureester*:



welcher unter 10 mm Druck bei 195 bis 200° siedet, während der erstgenannte Ester mit Natriumacetondicarbonsäureester den *Malonyl-β-butenyltricarbonsäureester*:

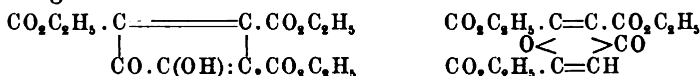


(Siedep. 196 bis 197° unter 10 mm Druck), liefert. Mit wässerigem Ammoniak längere Zeit in Berührung, verwandelt sich

[1]) JB. f. 1896, S. 1684.

der letztgenannte Ester in ein *Diamid*, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, das bei 199 bis 200° schmilzt. In der wässerigen Mutterlauge ist eine isomere, bei 165° schmelzende, sowie eine dritte Verbindung, $C_9H_{12}N_2O_5$, die eine Diamidosäure zu sein scheint, vorhanden. *Ht.*

Siegfried Ruhemann und Hemmy. Contributions of the Knowledge of the β-ketonic Acids. Part V[1]). — Bei der Einwirkung von Natriumoxalester auf Chlorfumarsäureester bilden sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_3$. Sie müssen als *Anhydroxalaconitsäureester* und *Pyrontricarbonsäureester* angesehen werden:



Die erstgenannte Verbindung löst sich in Alkali mit blauer Farbe, die beim Ueberschufs des Reagens verschwindet. Sie schmilzt bei 200°. Die Pyronverbindung giebt mit Alkali keine farbige Lösung, liefert aber mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 123° schmelzen. *Ht.*

Thierische und pflanzliche Fette.

G. J. Volckening. Anordnung einer gröfseren Zahl von Fettextractionsapparaten[2]). — Verfasser beschreibt eine ihm praktisch erscheinende Anordnung von Extractionsapparaten für Milchanalyse in einem auch sonst benutzten Raume. *Bl.*

A. Goldberg. Ueber das Verhalten von Gemischen von Olivenöl (bezw. Baumöl) und Baumwollsamenöl in der Kälte[3]). — Verfasser bestimmt die Zeit des Aufthauens und die Temperatur vollständiger Verflüssigung bei einer grofsen Zahl gemischter Proben, die im Kältegemisch verschiedene Zeiten gestanden hatten. Auch die Jodzahlen der noch festen und der schon flüssigen Antheile wurden bestimmt, ohne dafs ein Unterschied nachweisbar war. *Bl.*

A. Goldberg. Zur Entmischung der Olivenöle beim partiellen Erstarren derselben[4]). — Es konnte nicht sicher constatirt werden, dafs eine wesentliche Entmischung stattfindet. *Bl.*

Adolf Beythien. Zur Bestimmung der Verseifungszahl mit Natriumalkoholat[5]). — Da gewisse Wachssorten sich nach den

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 334—337. Theil IV; siehe diesen JB., S. 1278. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 735—788. — [3]) Chemikerzeit. 21, 304—305. — [4]) Daselbst, S. 263. — [5]) Pharm. Centr.-H. 38, 850—852.

bisher üblichen Methoden nur schwierig verseifen lassen, verwendet Verfasser zum Verseifen eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat, die er durch Lösen von 11,5 g metallischem Natrium in 1 Liter absolutem Alkohol darstellt und deren Titer jedesmal vor dem Gebrauch durch einen blinden Versuch eingestellt wird. Die Verseifung wird in der Weise ausgeführt, dafs 5 g Wachs im Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 20 ccm höher siedendem Benzin gelöst und dann mit genau abgemessenen 25 ccm der Natriumalkoholatlösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. Nach der Verseifung wird das überschüssige Natriumalkoholat mit $^1/_2$-normaler Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt. Die angewandten Büretten müssen mindestens in $^1/_{20}$ ccm getheilt sein, da sonst die Ablesungsfehler die Versuchsresultate beeinflussen können. Verfasser führt Beleganalysen, die er an Mischungen von Bienenwachs mit Paraffin ausgeführt hat, an. *Tr.*

Ferdinand Ulzer. Ueber Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahlbestimmung in der Analyse der Fette[1]). — Zur Bestimmung der Säurezahl bei Oelen mit geringer Säurezahl werden 20 bis 30 g in eine Schüttelflasche gebracht, mit ca. 1000 ccm säurefreiem Alkohol überschichtet und unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn und kräftigem Umschütteln mit $^1/_2$- oder $^1/_5$-Normal-Lauge titrirt. Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden bei der warmen Verseifung 2 bis 2,5 g mit 25 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Lauge in einem Kolben aus gutem Glase eine halbe Stunde lebhaft gekocht; bei der kalten Verseifung verfährt man nach dem Verfahren von Henriques. Bei der Bestimmung der Jodzahl werden mindestens 100 Proc. Jodüberschufs und sechsstündige Einwirkung gefordert. Die Jodlösung soll nur so lange benutzt werden, als 25 ccm derselben 35 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung verbrauchen. Im Uebrigen sind die Wolfbauer'schen Cautelen einzuhalten. *Hf.*

J. Lewkowitsch. Beiträge zur Analyse der Fette. VIII. Die Acetylzahl[2]). — Die von Benedict und Ulzer angegebene Methode zur Bestimmung der Menge der hydroxylirten Säuren in den fetten Oelen mittelst Essigsäureanhydrid ist vom Verfasser derart abgeändert worden, dafs man nicht von den Fettsäuren ausgeht, sondern das Fett direct mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und dann mit Wasser im Kohlensäurestrom kocht.

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 299—301; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 150. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 26, 503—506.

Die ölige Schicht wird aufgehoben und 2 bis 4 g der Substanz verseift und die Menge der Essigsäure durch den Destillationsprocefs oder den Filtrationsprocefs bestimmt. Als Acetylzahl bezeichnet Verfasser die Anzahl Milligramme Kaliumhydrat, die zur Neutralisation der Essigsäure verbraucht werden, welche bei der Verseifung von 1 g des acetylirten Fettes erhalten wird. Die Zahl betrug für Ricinusöl 146 bis 150, für Baumwollsamenöl 21 bis 25, für Olivenöl 13,5, für Leinöl 7, Thieröl 22, für Crotonöl 41 bis 53, für Cocosnufsöl 57, für Butterfett 45. Für die letztgenannten Fette ist die Bestimmung wegen der flüchtigen Fettsäuren unsicher. *Ht.*

G. Possetto. Ueber einen neuen Apparat zur raschen Bestimmung der Fettsubstanz und der Hehner'schen Zahl [1]). — Der Apparat besteht aus einem 200 ccm fassenden Kölbchen, in dessen Hals ein calibrirtes Aufsatzrohr eingeschliffen ist. Zur Bestimmung der Fettsäuren der Seife bringt man 1 g zerriebene Seife in den Kolben und bestimmt dessen Gewicht genau. Alsdann füllt man den Kolben drei Viertel mit Wasser, löst durch Erwärmen die Seife, giebt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, kühlt ab, setzt das Aufsatzrohr ein und füllt mit Wasser bis zur 0-Marke auf. Hierauf giebt man 30 bis 35 ccm Aether hinzu, schüttelt nach Verschliefsen des Apparates gut durch, läfst klar absitzen und entnimmt mittelst Pipette einen aliquoten Theil der vorher abgemessenen Aetherlösung. Dieser Antheil wird in einem besonderen Gefäfs verdunstet, getrocknet und gewogen. Analog kann die Hehner'sche Zahl bei Fetten ermittelt werden, indem man das Fett im Kölbchen mit alkoholischem Kali verseift und dann analog verfährt. *Tr.*

Rob. Henriques. Ueber kalte Verseifung. IV [2]). — Verfassers Verfahren der kalten Verseifung [3]) hat für chinesisches Wachs v. Cochenhausen, sowie Herbig mit den Resultaten der warmen Verseifung nicht stimmende Zahlen ergeben. Verfasser constatirte vollständige Uebereinstimmung bei einem Muster, bei einem anderen annähernde, die Differenz ist durch die schon früher constatirte Anwesenheit ungesättigter Verbindungen im chinesischen Wachs leicht erklärbar. Verfasser isolirte aus dem Wachs den Cerotinsäurecerylester, dessen kalte Verseifung auf die Formel $C_{52}H_{104}O_2$, nicht aber auf die Brodie'sche, $C_{54}H_{108}O_2$, stimmt. Verfasser weist nach, dafs dem Ester thatsächlich erstere

---

[1]) Boll. Farm. 36, 225—228; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1135. — [2]) Zeitschrift angew. Chem. 1897, S. 366—369 u. 398—401. — [3]) JB. f. 1896, S. 2222.

Formel zukommt, indem er für die Cerotinsäure durch Titration und für den Cerylalkohol durch Verseifung des Acetats die Formeln mit 26 Kohlenstoff feststellt. Bezüglich der Wollfette, bei welchen das „Unverseifbare" bei einer neuen Verseifung theilweise weiter verseift wird, hält Verfasser seine Anschauung, dafs es sich hierbei nicht um Verseifung, sondern um Spaltung von ungesättigten Verbindungen handelt, wobei Säuren gebildet werden, fest, trotzdem der einzige aus Wollfett bisher isolirte Körper, das Cholesterin, keine solche Spaltung erleidet. Verf. constatirt jedoch bei reinen, ungesättigten Alkoholen, wie Geraniol, Linalool, Zimmtalkohol, sowie bei neutralen, ungesättigten Substanzen, Saffrol, Anethol, Eugenol, unter den bei der Verseifung innegehaltenen Bedingungen, Spaltung unter Säurebildung und Bildung anderer Spaltungsproducte, wie Benzaldehyd aus Zimmtalkohol (neben Benzoësäure), Anisaldehyd neben Anissäure aus Anethol. Auch aus dem unverseiften Antheil von Lanolin konnten (durch Herstellung der Bisulfitverbindungen) aldehydartige Spaltungsproducte des Lanolins erhalten werden, so dafs die Annahme des Verfassers so gut erwiesen erscheint, als es zur Zeit möglich ist. *Bl.*

Rob. Henriques. Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung [1]). — Die Vorschläge beziehen sich auf Definition der Verseifungs- und der Säurezahl und Ausführung der warmen und der kalten Verseifung für Oele und Wachsarten. *Bl.*

Rudolf Hefelmann. Zur Analyse der Fette. I. Zur einheitlichen Ausführung der Verseifungs- und Säurezahlbestimmung [2]). — Verfasser kritisirt Henriques' Vorschläge und macht eigene zur Herstellung der Normallösungen und Ausführung der Verseifung. *Bl.*

Otto Hehner u. C. A. Mitchell. Ueber Stearinbestimmung in Fetten [3]). — Die Bestimmung des Schmelzpunktes der festen Fettsäuren läfst einen Schlufs auf den Stearinsäuregehalt nicht zu, und selbst dann nur sehr roh, wenn blofs Palmitinsäure daneben vorkommt. Fractionirte Fällung der Säuren mit Baryumacetat, Magnesiumacetat, Bleiacetat führt nur zu einer Anreicherung an Stearinsäure, Behandlung mit Lösungsmittel, wie Eisessig, oder mit einem Gemisch von Eisessig und verdünntem Alkohol ist unbrauchbar. Etwas bessere, aber noch recht ungenaue Resultate

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. Nr. 10; Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 236—241; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 436. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 241—244; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 436—437. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 32—51.

giebt die Behandlung der Fettsäuren mit verdünntem Alkohol, spec. Gew. 0,911, wobei Oelsäure fast völlig gelöst wird, während die Stearinsäure mit einem Theil der Palmitinsäure zurückbleibt und durch Bestimmung des scheinbaren Molekulargewichtes bestimmt werden kann. Verfasser wendeten nun das in der Zuckeranalyse benutzte Verfahren des „Deckens“ auf Fettsäuregemische an, indem sie die durch Verseifung gewonnenen Säuren mit einer bei 0° gesättigten Lösung von reiner Stearinsäure in Methylalkohol in der Wärme lösen und über Nacht im Eisschrank auskrystallisiren lassen, hierauf die Lösung durch eine einfache Filterrohrvorrichtung, ohne zu erwärmen, abziehen und den Rückstand trocknen und wägen. Der Schmelzpunkt des Rückstandes liegt immer über 68° C. Die Resultate bei der Wiedergewinnung von reiner Stearinsäure sind recht genau (5 mg sind als Correctur abzuziehen), Gemische von Stearinsäure, mit selbst mehrfachem Ueberschuſs an Palmitinsäure, gaben ebenfalls richtige Zahlen und auch die flüssigen Fettsäuren, Oelsäure etc. stören nicht, so daſs das Verfahren zur Bestimmung der Stearinsäure in den Handelsfetten mit Erfolg anwendbar ist. Verfasser untersuchten Handelsstearine, Schmalz, Schweinefett von den verschiedensten Theilen des Thieres, Schaffett, verschiedene Handelsfette, Stearin, Oleomargarine, Margarine, Pferdenierenfett, Cottonöl, Cacaobutter, Erdnuſsöl etc. Verfasser äuſsern sich weiter über das Verfahren der Untersuchung der Fette auf Stearinglyceride durch Betrachtung der aus Aether gewonnenen Krystalle und zeigen, daſs nur durch sehr vielfaches Umkrystallisiren die Glyceride der Stearinsäure und Palmitinsäure trennbar sind, in Uebereinstimmung mit Heintz. Versuche zum Nachweis von Stearinsäure in Butter ergaben fast völlige Abwesenheit der freien Säure. In wie weit der Nachweis der Stearinsäure Verfälschungen aufdecken kann, müssen noch weitere Versuche feststellen. Endlich finden die Verfasser, daſs die aus Japanwachs gewonnene „Palmitinsäure“ sich völlig anders verhält wie gewöhnlich und die Abscheidung der Stearinsäure verhindert, so daſs in Gemischen dieser Palmitinsäure mit Stearinsäure letztere nur theilweise wiedergewonnen werden konnte; hierfür fehlt derzeit eine Erklärung. *Bl.*

C. Dormeyer. Die quantitative Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in thierischen Organen[1]. — Nach Verfasser ist die Methode der Extraction mit kochendem Aether ungenau, da ein beträchtlicher Theil des Fettes in den (pulverisirten)

[1]) Arch. Physiol. 65, 90; Ref.: Chemikerzeit. 21, 12.

Organen zurückgehalten wird, selbst nach Monate langer Extraction. Verfasser unterwirft den Rückstand, nach der Extraction, der peptischen Verdauung, wobei Fett nicht angegriffen wird, und extrahirt dann nochmals mit Aether. *Bl.*

F. u. J. Jean. Bestimmung von Neutralfett in den technischen Fettsäuren[1]). — Das Verfahren dient zur Controle des Verseifungsganges in Stearinfabriken und ist schärfer als das bisher übliche. Die Fettsäuren werden zunächst durch Waschen mit heifsem Wasser im Scheidetrichter vollständig von wasserlöslichen Säuren befreit und bei 100° getrocknet. 5 g der trockenen Säuren werden mit alkoholischem Kali titrirt, andererseits werden 20 bis 25 g verseift und nach Abscheidung der Fettsäuren aus der Seife und Entfernung der wasserlöslichen durch heifses Wasser die unlöslichen Säuren getrocknet. 5 g derselben werden titrirt. Die Differenz der beiden Titrationen giebt den Kaliwerth des Neutralfettes an. Sind durch Schwefelsäure verseifte Producte zu prüfen, so sind die in denselben vorhandenen wasserlöslichen, sulfurirten Säuren und Goudronsubstanzen zu berücksichtigen. In diesem Falle werden 10 g wie oben mit heifsem Wasser gewaschen, das Waschwasser wird mit einem Gemisch von Aether und Petroläther ausgeschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand giebt die löslichen Fettsäuren. Die gewaschenen, unlöslichen werden in Alkohol gelöst, mit Aetznatron genau neutralisirt, mit Quarzpulver und Asbest gemischt, eingetrocknet, im *Soxhlet* mit Aether, dann mit einem Gemisch von Aether und Petroläther extrahirt. Das erhaltene Extract A ist Neutralfett + Goudron. Dieses Gemisch wird nach der Wägung verseift und das Goudron aus der Seifenlösung durch Aether-Petroläther ausgezogen. Die Differenz gegen A = Neutralfett. *Bl.*

R. Zaloziecki. Ueber das Volum der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren als analytisches Untersuchungsmittel[2]). — Da das in gleichen Gewichtstheilen verschiedener Fette enthaltene Volum Fettsäuren sowohl wegen des ungleichen Molekulargewichtes, als wegen der verschiedenen Dichte der Fettsäuren variiren mufs, läfst sich aus dem Fettsäurevolum möglicher Weise ein Rückschlufs ziehen. Verfasser verseift genau 10 g filtrirtes, getrocknetes Fett mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol und bringt die Seife mittelst heifsem Wasser in ein 200 ccm fassendes

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 24—25; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 440—441; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 4. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 119—121; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1263.

Mefskölbchen, dessen langer Hals eine 15 ccm umfassende, in 0,1 getheilte Scala trägt. Nach Zusatz von 25 ccm vorgewärmter, verdünnter Schwefelsäure zur Zerlegung der Seife wird warmes Wasser bis über den untersten Theilstrich zugefügt und in einem auf 80° geheizten Bade das Volum der klar abgeschiedenen Fettsäuren abgelesen. Statt dessen kann auch das Fett mit einem bekannten Volum Lösungsmittel gelöst und vom Gesammtvolum das erstere abgezogen werden. 10 g Margarine gaben 11,5 ccm Fettsäuren, Talg 11,6, Butter 10,8 ccm. *Bl.*

Wm. Bromwell und Joseph L. Meyer. Die Temperaturerhöhung bei der Einwirkung von Brom auf Fette und Oele[1]). — Diese Temperaturerhöhung ist nach Versuchen der Verfasser eine sehr verschiedene und wird zur Identification der verschiedenen Fette und zur Beurtheilung ihrer Reinheit vorgeschlagen. Die Mischung wird in einem Reagensglase mit einem sehr empfindlichen Thermometer ausgeführt und gleichzeitig die Temperaturerhöhung an diesem beobachtet. Um die Einflüsse allzu schneller Wärmestrahlung und zu Täuschung Veranlassung gebender Abkühlung zu vermeiden, kommt das Reagensglas in ein Becherglas, das schichtenweise mit Magnesia usta und Baumwolle gefüllt ist. Zur Vermeidung von zu heftiger Reaction wird das Oel mit Chloroform im Verhältnifs 30 : 6, das Brom mit Chloroform im Verhältnifs 4 : 1 verdünnt. Man giebt je 5 ccm der beiden Lösungen, die dieselbe Temperatur zeigen müssen, zusammen und mifst die Temperaturerhöhung. Dieselbe wurde gefunden an verschiedenen Oelen:

Ol. Amygdalarum	20,25°
„ Lini, je nach Qualität	30 bis 33°
„ Olivarum, je nach Qualität	20 „ 23°
„ Sesami, je nach Qualität	23 „ 23,9°
„ Cacao	8,75°
Butyrum	9,5°
Cetaceum	22,1°

Tr.

Otto Hehner. Die Bromabsorption von Fetten und Oelen, gravimetrisch und thermisch gemessen[2]). — Gegenüber den abweichenden Resultaten von Lewkowitsch[3]), der speciell bei Leinsamenöl nur den zehnten Theil der Bromabsorption beobachtet hatte, wie Verfasser, hält dieser seine früheren Angaben vollinhaltlich aufrecht, und zwar sowohl die constante Beziehung zwischen der absorbirten Brommenge und der v. Hübl'schen Jod-

[1]) Amer. J. of Pharm. 1897, S. 145; Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 604. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 87—89. — [3]) JB. f. 1896, S. 2225.

zahl, als auch die Beziehung der bei der Absorption eintretenden Temperaturerhöhung zur Jodzahl. 1° C. = 5,5 Proc. Jod nach v. Hübl. *Bl.*

J. H. B. Jenkins. Hehner's Bromprobe für Oele [1]). — Bei Rüböl, rohem und gekochtem Leinöl und Ricinusöl fand Verfasser die v. Hübl'sche Jodzahl, die Bromzahl und die Temperatursteigerung proportional. Letztere geht mit der Jodzahl proportional, auch bei Olivenöl, Klauenöl, Robbenthran. Bei japanischem Holzöl ist die Temperaturerhöhung zu gering, die daraus gewonnenen Fettsäuren verhalten sich normal. Geblasenes Rüböl und Baumwollsamenöl geben eine zu grofse Temperatursteigerung mit Brom. *Bl.*

L. Archbutt. Ueber Hehner's Probe durch Erhitzung der Oele mit Brom [2]). — Verfasser benutzt zur Ausführung der von ihm sehr empfohlenen Probe einen Cylinder mit Vacuummantel. Für jedes Oel und jeden Apparat ist der Reductionsfactor auf die Jodzahl besonders festzustellen. *Bl.*

Rob. Henriques. Vorschläge zur einheitlichen Ausführung der Jodzahlbestimmung [3]). — Die Reactionsdauer soll 24 Stunden betragen, der Jodüberschufs 60 Proc., so dafs die ursprünglich ca. $^1/_5$-normale Jodmischung nicht unter $^1/_8$-normal sinkt. Es wird Schutz vor Licht gefordert. Der Titer der Jodlösung soll durch Blindversuch ermittelt, und es sollen stets zwei Parallelbestimmungen ausgeführt werden. Mit der Waller'schen Modification hat Verfasser bei Glyceriden und Wachsarten, im Gegensatz zu K. Dieterich, ziemlich gleiche Zahlen wie mit dem v. Hübl-schen Originalverfahren erhalten. Künftig sollen Jodzahlen nach diesem Verfahren mit [*H*], nach dem modificirten mit [*W*] bezeichnet werden. Verfasser bringt schliefslich die Jodzahlen einiger seltener analysirter Oele: Tungöl, Capoköl, Kürbissamenöl und Alapurin. *Bl.*

R. Pelgry. Der Waller'sche Jodüberträger zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl [4]). — Die Waller'sche Lösung zeichnet sich vor der Hübl'schen durch gröfsere Haltbarkeit aus, so dafs sie viele Monate aufbewahrt werden kann, ohne ihren Titer zu verändern. Waller giebt zu 500 ccm der Hübl'schen Jodlösung 25 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19. Nach Dieterich soll man mit der Waller'schen Lösung nur manchmal Resultate er-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 193—195. — [2]) Daselbst, S. 309—311. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 80—82; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 887—888. — [4]) Mitth. Techn. Vers.-A. Berlin 14, 316—320; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 722.

halten, die mit denen nach dem Hübl'schen Verfahren gewonnenen übereinstimmen, zuweilen sind die Werthe höher, zuweilen niedriger. Die Resultate, die Verfasser mit Oelen mit hohen Jodzahlen erhalten hat, stehen im Widerspruch mit den Angaben von Dieterich und bestätigen die Angaben Waller's, in keinem Falle wurden so wesentliche Unterschiede gefunden, wie sie Dieterich angegeben hat. Die Versuchsdauer ist allerdings von wesentlichem Einfluſs; so lieferte beispielsweise ein Harzöl und ein thranartiges Product bei zweistündiger Einwirkung nach Waller wesentlich niedrigere Werthe, als nach 24 stündiger Einwirkung oder nach zweistündiger Einwirkung der Hübl'schen Lösung. Vielleicht erklären sich hieraus die abweichenden Resultate von Dieterich. *Tr.*

Karl Dieterich. Ueber die v. Hübl'sche und Waller'sche Jodadditionsmethode [1]). — Verfasser nimmt Bezug auf die Arbeit von Pelgry und entscheidet sich für die Waller'sche Modification, indem er Belegmaterial ankündigt. Die schlechte Uebereinstimmung beider Methoden bei Harzölen sucht Verfasser in einer Verfälschung des Harzöles mit Kolophonium, da Harze, wie bekannt, sehr unsichere Jodzahlen liefern. *Tr.*

Georges Halphen. Charakteristische Reaction des Baumwollsamenöles [2]). — Gleiche Volumina Oel, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 Proc. Schwefel enthält, werden in kochender Kochsalzlösung erhitzt. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl entsteht eine orange bis rothe Färbung. Verfasser hatte früher die Rothfärbung bei den Zinksalzen der flüssigen Säuren des Baumwollsamenöles gefunden, doch ist das Zink ganz unwesentlich. *Bl.*

A. Bilteryst. Bestimmung von Fett in Oelkuchen mittelst Kohlenstofftetrachlorid [3]). — Die Abhandlung behandelt Details der Fettextraction mit Chlorkohlenstoff mittelst Extractionsapparat und auf kaltem Wege. *Bl.*

A. Emmerling. Ueber die Ermittelung des Gehaltes der Futtermittel an freier und flüchtiger Fettsäure [4]). — 10 g ungetrocknetes Futtermittel werden mit Aether behandelt, ein aliquoter Theil der Lösung mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei angeblich, ohne jede Verseifung, die freien

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 4, 94—95; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1078. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 6, 390—392; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1161. — [3]) Bull. ass. Belg. chim. [11] 10, 406—410; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 565. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 49, 44—56.

Fettsäuren entzogen werden. Die alkalische Lösung wird nach Reichert-Wollny mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat titrirt. Verfasser legt weiter ausführlich seine Ansicht dar, dafs freier Fettsäure ein geringerer Nährwerth zukommt, als der veresterten. In den Ausführungen Emmerling's äufsert Klien[1]), dafs die Acidität der Futtermittel von gröfserem schädlichem Einflufs auf die Producte, Milch und Butter, sei. Pfeiffer[2]) hält die freien Fettsäuren hingegen für mindest- gleich günstig zur Ernährung, wie die Glyceride. *Bl.*

K. Müller. Weitere Erfahrungen bei Fettbestimmungen im Melassefutter[3]). — In der neunten Hauptversammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich spricht sich Verfasser zu Gunsten der Anwendbarkeit seines Verfahrens zur Fettbestimmung im Melassefutter, auch auf Gemische von Melasse mit Kokosmehl, Erdnufsmehl, Klebermehl und Trockenschnitzel, aus. Gegen die Ausführungen des Redners sprechen H. Schultze und Emmerling. (Das Verfahren besteht in dem vorherigen Wegwaschen der Melasse und Extraction des Rückstandes.) *Bl.*

Desruelles[4]) giebt ein *„vervollkommnetes" Verfahren der Reinigung von Fetten durch Elektricität* an. Durch die Fettmasse geht ein Strom zwischen Anoden, die durch die freien Säuren des Oeles angreifbar sind, und zwischen unangreifbaren Kathoden über. Die Anoden können aus Magnesium, Zink oder Eisen, die Kathoden aus Aluminium oder Kohle bestehen. Um den Widerstand möglichst zu verringern, nimmt man viele Elektroden mit grofser Oberfläche. *Ps.*

J. Alfred Mjoën. Zur Aetiologie des Ranzigwerdens der Fette[5]). — Verfasser hat pflanzliche und thierische Fette der Einwirkung eines Luftstromes ausgesetzt, wobei den Factoren, die das Ranzigwerden eventuell bedingen können (Feuchtigkeit, Wärme, Licht, Kohlensäure, Bacterien), Rechnung getragen wurde, und hat diese Versuchsergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. So färbt sich Butter, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sehr gelb, während sie bei Ausschlufs von Licht durch Luft weifs wird, ferner übt die Temperatur einen grofsen Einflufs auf die Zersetzung aus. Leberthran verhält sich im Allgemeinen der Butter gleich. Thrane, die man einige Wochen einem Luftstrom aussetzt, werden dick

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 55. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 26—28. — [4]) Franz. Pat. Nr. 251 363 vom 31. October 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 193. — [5]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 195—203; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 526—527.

und färben sich, während der vor dem Licht geschützte Thran seine Farbe nicht verändert, in der Wärme (45°) aber dunkelbraun wird. Olivenöl, wochenlang mit Luft behandelt, zeigt keine Veränderung. Das Licht spielt zwar bei der Oxydation der Fette nach Versuchen des Verfassers eine grofse Rolle, ist jedoch nicht unbedingt nöthig. Durch Bacterien werden frische Fette nicht zersetzt. *Tr.*

Ed. Spaeth. Beiträge zur Kenntnifs des Ranzigwerdens der Fette [1]). — Verfasser stellt die Ergebnisse der bisherigen Forschung auf diesem Gebiete mit den Resultaten seiner älteren [2]) und jetzigen Untersuchung zusammen. Von den ungemein zahlreichen berücksichtigten Arbeiten sei hier in erster Linie auf die von Groeger [3]), Duclaux, Ritsert [4]), Bondzynski und Rufi [5]), A. Thum [6]), Fahrion [7]) hingewiesen. Die Hauptresultate stellt Verfasser selbst folgendermafsen zusammen: 1. Beim Ranzigwerden der Fette, welches als ein Oxydationsvorgang, verursacht vor Allem durch die Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffs, aufzufassen ist, werden zunächst die ungesättigten Fettsäuren (Oelsäure), unter hauptsächlicher Bildung von Säuren mit niedrigem Molekulargewichte, angegriffen; ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren. — 2. Mit dem Fortschreiten der Oxydation und der Bildung der freien Säuren erfahren die flüchtigen Säuren eine sehr starke Vermehrung. — 3. An den entstehenden freien Fettsäuren nehmen sämmtliche Säuren Antheil. — 4. Mit der Zunahme der Oxydation der Fette nimmt das Absorptionsvermögen der Fette sowohl, als der daraus hergestellten flüssigen Antheile der Fettsäuren für Jod (die Jodzahl) entsprechend ab, welche Abnahme durch Oxydation und Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren und durch eine Polymerisirung derselben bewirkt wird; derartige oxydirte Fette zeigen eine wesentlich höhere Ablenkung im Refractometer als normale Fette. Die Erhöhung der Ablenkung ist jedenfalls auf die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen. — 5. Ranzig gewordene Fette zeigen im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt als frische. *Bl.*

Julius Pohl. Ueber den oxydativen Abbau der Fettkörper im thierischen Organismus [8]). — Julius Pohl wollte den oxydativen Abbau der Fettkörper im thierischen Organismus studiren,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 471—493. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 344. — [3]) JB. f. 1890, S. 1508. — [4]) Daselbst, S. 2263. — [5]) Daselbst, S. 2564. — [6]) Daselbst, S. 2857. — [7]) Chemikerzeit. 17, 434, 684; Zeitschr. angew. Chem. 1892, S. 171. — [8]) Chem. Centr. 68, II, 388—389; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 37, 413—425.

da aber die oxydativen Vorgänge der unmittelbaren Beobachtung fast unzugänglich sind, so hat er die Thiere mit den technisch möglichen Zwischenproducten, welche bei Oxydation der Körper der Fettreihe entstehen, gefüttert und gefunden, dafs Oxalsäure unverändert ausgeschieden wird. Glycolsäure und Glyoxylsäure werden dagegen zum grofsen Theil zerstört. Aethylenglycol wird unter Bildung von Oxalsäure oxydirt. Malonsäure, Tartronsäure, Monoxalsäure, Glycerinsäure werden verbrannt. Weinsäure wird zum beträchtlichen Theil im Harn unverändert ausgeschieden, Erythrit-, Zucker-, Bernstein- und Aepfelsäure wurden im Organismus vollständig verbrannt. *Wr.*

M. Kumagawa u. G. Kaneda. Zur Frage der Fettbildung aus Eiweifs im Thierkörper [1]. — Um die Streitfrage entscheiden zu können, ob die Fettbildung aus Eiweifs im Thierkörper stattfinden kann, haben M. Kumagawa und G. Kaneda zwei Hunde desselben Wurfes 24 Tage hungern lassen; dann haben sie einen Hund getödtet und dessen Fett durch Extraction bestimmt. Der andere Hund wurde 50 Tage lang mit dem analysirten Fleische gefüttert. Beim zweiten Hunde wurden Eiweifs- und Fettansatz bestimmt. Kumagawa und Kaneda schliefsen aus ihren Untersuchungen, dafs der Thierkörper nicht im Stande ist, aus Eiweifs Fett zu bilden, und dafs bei Gegenwart von so viel Eiweifs in der Nahrung, dafs durch dieses das Bedürfnifs überschritten wird, das mit der Nahrung aufgenommene Fett und Kohlehydrat fast vollständig als Fett angesetzt wird. *Wr.*

Carl Amthor und Julius Zink. Beitrag zur Chemie der Thierfette [2]. — Verfasser untersuchen das Fett der meisten Thiere des Waldes und Feldes, vom Elch bis zum Iltis und vom Staar bis zur Wildkatze. *Bl.*

E. Bogdanow. Ueber die Fette des Fleisches [3]. — E. Bogdanow hat verschiedene Portionen des durch fractionirte Extraction des Fleisches gewonnenen Fettes untersucht und gefunden, dafs zwei Fette im Fleische anzunehmen sind. Das schwer extrahirbare Fett enthält relativ grofse Mengen flüchtiger Fettsäuren und ähnelt dem Butterfett. Mikroskopische Untersuchung spricht dafür, dafs dieses Fett im Muskelplasma vorhanden ist. *Wr.*

C. A. Mitchell. Zusammensetzung des Menschenfettes [4]. —

[1]) Chem. Centr. 67, I, 719; Mitth. a. d. medic. Facult. d. kais. japan. Univ. Tokio 3, I, 11. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 1—17. — [3]) Chem. Centr. 67, II, 1121—1122; Pflüger's Arch. 65, 81—83. — [4]) Analyst 21, 171—173.

Verfasser hat Menschenfett aus Aether umkrystallisirt und folgende Zahlen erhalten: Spec. Gew. — 0,9033, Schmelzp. — 17,5°, Erstarrungsp. — 15,0°, Verseifungszahl — 195, Verseifungszahläquivalent — 287, Reichert-Meifsl'sche Zahl — 0,6, Säurezahl — 6,3, Br-Erhitzungswerth — 11,3°, Br-Jodwerth 11,3 × 5,5 — 62,15, v. Hübl'sche Jodzahl — 61,5. Die abgespaltenen Fettsäuren gaben folgende Zahlen: Schmelzp. — 35,5°, Erstarrungsp. — 30,5°, Jodzahl — 64, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren — 92,1, Jodzahl der festen Fettsäuren — 37. Mitchell hat aus den Fettsäuren 50,2 Proc. feste Säuren und 49,8 Proc. flüssige Säuren erhalten. Mit dem Bleiacetat wurden Säuren niedergeschlagen, die bei 35,5° schmelzen, und im Filtrat sind Säuren geblieben, die bei 15° schmelzen. Die flüssigen Säuren bestehen wahrscheinlich vorwiegend aus Oelsäure und einer kleinen Menge einer noch mehr ungesättigten Säure, vielleicht Linolsäure. Aufser Palmitinsäure können nur geringe Mengen Stearinsäure und Myristinsäure vorliegen. *Wr.*

Elly Bogdanow. Neue Methode der Fettbestimmung in thierischen Substanzen [1]). (Vorläufige Mittheilung.) — Fleisch giebt auch bei wochenlanger Extraction mit Aether nicht so viel ätherlösliche Substanzen, wie bei der Behandlung mit kochendem Alkohol. So ergab anhaltende Extraction mit Aether allein in getrocknetem und pulverisirtem Fleisch nur 6,65 Proc., Extraction mit Alkohol und Aether 11,49 bezw. 12,8 Proc. ätherlösliche Substanzen. Verfasser nimmt an, dafs im Fleisch ätherlösliche Substanzen mit in Aether schwer, in Alkohol leicht löslichen eng gemischt sind. Auch in vegetabilischen Substanzen sind die ätherlöslichen Stoffe durch Aether allein nicht völlig extrahirbar. Die Verdauungsmethode Dormeyer's wird sich dem zufolge auch vereinfachen lassen. *Rh.*

v. Raumer. Untersuchung und Beurtheilung von amerikanischen Schweinefetten [2]). — Aus der sehr umfangreichen und sorgfältigen Untersuchung können hier nur die Schlufsresultate hervorgehoben werden. Die physikalischen Methoden der Untersuchung, als: Erstarrungsform der Oberfläche, Krystallisationsformen, Refractometerzahlen, sowie die qualitativen Proben nach Bechi und nach Welmanns, und die Salpetersäureprobe geben zwar Anhaltspunkte für die Beurtheilung von Schweineschmalz, sind aber niemals als ausschlaggebend zu betrachten. Als einzig

---

[1]) Pflüger's Arch. 68, 431—433; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 918—919. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 210—215 u. 247—255.

sichere Methode zur Beurtheilung sind die directen Jodzahlen, in Verbindung mit den Oelsäurejodzahlen, zu betrachten; für erstere ist als obere Grenze 66, für letztere 104 zu setzen. Durch diese Grenzwerthe ist auf die amerikanischen Schweineschmalze in weitgehender Weise Rücksicht genommen. Für die Bestimmung der Oelsäurejodzahlen haben die Verfasser eine Methode ausgearbeitet und ausführlich beschrieben, die auch in der Hand verschiedener Analytiker stimmende Zahlen liefert. Wegen derselben mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

M. Dennstedt u. F. Voigtländer. Ueber Zusammensetzung und Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes[1]. — Gelegentlich eines Gerichtsverfahrens erhielt Verfasser eine gröfsere Zahl in Büchsen verlötheter Proben der verschiedenen Fettgewebe amerikanischer Schweine, die unter directer Aufsicht des deutschen Consulates in Chicago entnommen worden waren. Die Untersuchung des vom Verfasser aus den Geweben selbst ausgelassenen, also sicher unverfälschten Schmalzes ergab das Resultat, dafs das amerikanische Schweineschmalz thatsächlich von dem deutschen Schweineschmalz so verschieden ist, dafs sämmtliche bekannte Methoden (die übrigens auch für die Beurtheilung deutschen Schmalzes erheblich unsichere Resultate geben) für die Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes fast vollkommen versagen. Die Einzelheiten der sehr eingehenden Arbeit mögen im Original nachgelesen werden. *Bl.*

George F. Tennille. Die Bestimmung des festen Fettes in Schmalzgemischen[2]. — Verfasser beschäftigt sich mit dem von Wainwright vorgeschlagenen Verfahren[3] (Abpressen). Dieses giebt wohl zuweilen zufriedenstellende Resultate, doch fand Verfasser bei einer grofsen Anzahl Proben, die alle genau 20 Proc. festes Fett (Oleostearin) neben 80 Proc. Baumwollsamenöl enthielten, bei Bestimmungen nach Wainwright, zwischen 13 und 28 Proc. festes Fett, obgleich er über die vorgeschriebenen Bedingungen durch genaues Einhalten der Temperatur und durch 24 stündiges Stehenlassen vor dem Pressen noch hinaus ging. Die Abweichungen erklären sich aus der verschiedenen Natur der Handels-Oleostearine und des Baumwollsamenöles; dieses wird keineswegs immer für die gleiche Temperatur mit Oleostearin gesättigt sein. *Bl.*

M. Balló. Der Nachweis von Talg im Schweinefett[4]. —

[1] Chemikerzeit. 21, 323—326. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 19, 51—54. — [3] JB. f. 1896, S. 2221. — [4] Zeitschr. Nahrungsm. 11, 193—197.

Nach Verfassers Erfahrungen läfst sich der Nachweis von Talg im Schweinefett weder auf die Resultate der Bestimmung der Jodzahl, noch des Schmelzpunktes, noch des specifischen Gewichtes gründen. Bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes wurde gefunden, dafs Talg beim Erstarren rissig wurde und beträchtliche Mengen Luft entweichen liefs (was bei Schweinefett nicht der Fall ist), wenn er zunächst nach dem Erstarren mit Wasser überschichtet und dann mittelst Chloroform gelöst wurde. Es wurde ein Apparat construirt, der das entweichende Gas zu messen gestattete, und es zeigte sich, dafs unter gewissen Bedingungen, wenn nämlich das Fett erst ca. zwei Stunden bei Zimmertemperatur gelassen, dann in Eis gestellt wurde, schon sehr geringe Mengen Talg, jedenfalls aber Verunreinigung, mit mehr als 9 Proc. durch die entweichende Luft nachgewiesen werden konnten. Obgleich die Luftmenge im Allgemeinen der Verunreinigung proportional ist, mufs doch zunächst von einer Verwerthung für quantitative Zwecke abgesehen werden, da bei einigen Versuchen die Proportionalität nicht vorhanden war. *Bl.*

Willy Meyer. Zur Beurtheilung der Jodzahl im Schweinefett[1]). — Untersuchungen ergaben Schwankungen in der Jodzahl von 54,9 bis 65,0, im Mittel von 34 Untersuchungen 59,4. Selbst bereitete Fette ergaben für Schmeerfett die Jodzahl 47,5, für Darmfett 49,8 und für Rückenfett 58,4. Unter Berücksichtigung anderweitiger Untersuchungsergebnisse kann man für reines Schmalz Schwankungen in der Jodzahl von 46,0 bis 65,5 annehmen. *Hf.*

Pericle Torelli. Analytische Winke über die Verfälschungen des Leberthrans vom Laberdan[2]). — Leberthran wird sehr häufig mit dem Leberthran anderer Fische, auch mit dem des Meerkalbes, der geringere therapeutische Wirkung besitzt, verfälscht, zuweilen auch behufs Verfälschung mit Jod oder Jodiden versetzt. Für die verschiedenen Thrane, mit denen Leberthran verfälscht sein kann, giebt Verfasser Reactionen mit Schwefelsäure, mit Salpetersäure und mit Lackmus an. Zusatz von Jod oder Jodiden wird erkannt, wenn man das Oel mit Wasser oder Alkohol schüttelt und dann die wässerige oder alkoholische Lösung prüft. Zugesetzte Jodide verflüchtigen sich auch beim Veraschen des Oeles, während das organisch gebundene Jod im Rückstande verbleibt. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 134—135. — [2]) Boll. chim. farm. **36**, 417—418; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 504.

Moritz Kitt. Zur Kenntnifs des Eieröles[1]). — Verfasser bestimmte an Eieröl, das er in einer Ausbeute von 19 Proc. aus gekochtem, getrocknetem Eigelb gewann, alle Daten der modernen Fettanalyse; aus denselben berechnet er die quantitative Zusammensetzung desselben zu 81,3 Proc. Oleïn, 16,4 Proc. Glyceriden fester Fettsäuren, 1,5 Proc. Cholesterin und 0,2 Proc. Lecithin (aus dem Phosphor) neben geringen Mengen eines orangegelben Farbstoffs. Die frei gemachten Fettsäuren bestehen aus 81,8 Proc. Oelsäure, 9,6 Proc. Palmitinsäure, 0,6 Proc. Stearinsäure, 6,4 Proc. Oxysäure (als Oxystearinsäure berechnet) neben 1,6 Proc. Cholesterin. *Bl.*

L. F. Kebler. Analyse du blanc de baleine[2]). — Im Mittel von 12 Untersuchungen ergiebt sich:

Schmelzpunkt	43 bis 45°
Gefrierpunkt	42 „ 44,5°
Säuregehalt	0,09 bis 0,47
Verseifungszahl	124,8 bis 136,31
Specifisches Gewicht bei 98 bis 99°	0,8082 bis 0,8160
„ „ „ 15° (in Alkohol)	0,8960 „ 0,9103

Hf.

Hermann Poole. Bestimmung von Fett und Caseïn in Fäces[3]). — Die Extraction der getrockneten Fäces mit Aether bringt auch Cholesterin in Lösung. Deshalb wird der Aetherrückstand verseift, das Cholesterin aus der Seifenlösung durch Aether entfernt und nun erst die Fettsäure aus der Seife abgeschieden und gewogen. Der nach Extraction der Fäces mit Aether, Wasser und Alkohol hinterbleibende Rückstand enthält neben Caseïn andere stickstoffhaltige Bestandtheile. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei 50° wird das Caseïn in Lösung gebracht, während Epithel etc. zurückbleiben. Das halbe Filtrat wird eingedampft und das Caseïn aus dem nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalt berechnet. *Bl.*

A. Forster u. R. Richelmann. Ueber den Nachweis von Cholesterin resp. Phytosterin in Fetten[4]). — 50 g werden zweimal mit je 75 ccm 95 proc. Alkohol unter Schütteln ausgekocht, nach dem Erkalten wird von dem erstarrten Fettrückstand abgegossen, die Lösung mit 15 ccm 50 proc. Aetznatron auf ein Viertel eingeengt, dann vorsichtig fast zur Trockne gebracht und mit Aether ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung,

[1]) Chemikerzeit. 21, 303—304. — [2]) Rev. intern. falsif. 10, 208—209. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 877—881. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 10—12; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 563.

der aus etwas Seife und dem unverseifbaren Antheil besteht, wird mit wenig Aether behandelt, die Lösung wieder verdunstet und der Rückstand aus 95 proc. Alkohol umkrystallisirt; er ist nun genügend rein zur mikroskopischen Untersuchung. Cholesterin bildet dünne, rhombische Tafeln, Phytosterin stern- oder büschelförmig angeordnete, breite Nadeln. Bei unverdächtigem Schweinefett haben Verfasser Cholesterinkrystalle erhalten, deren Aussehen zu Zweifeln Anlafs gab. *Bl.*

Ch. Cloëz. Sur la cholestérine [1]. — Wenn man beim Bromiren von Cholesterin in einer Schwefelkohlenstofflösung nur die Hälfte der nöthigen Bromlösung zufügt, so entsteht ein voluminöser krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei dem weiteren Zusatze von Brom wieder löst. Dieser Niederschlag stellt eine Verbindung von der elementaren Zusammensetzung $C_{26}H_{44}OBr$ dar. Es ist eine molekulare Verbindung des Dibromids mit dem Cholesterin, $C_{26}H_{44}OBr_2 + C_{26}H_{44}O$, und läfst sich durch das Zusammengiefsen der im Schwefelkohlenstoff gelösten äquivalenten Mengen des Cholesterins und des Dibromids synthetisch darstellen. Die erhaltenen Nadeln schmelzen bei 112° unter Zersetzung, sie lösen sich in Chloroform, Aether und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol noch schwieriger. *Wr.*

P. A. Lidoff. Ueber den Stickstoffgehalt des Wollschweifses [2]. — Verfasser fand, dafs der Gehalt von Wollfett an Stickstoff 1,5 bis 3 Proc. beträgt. Wenn Wollfett mit alkoholischem Kali verseift und das Product in Alkohol gegossen wird, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der wesentlich aus Cholesterin besteht; das Filtrat giebt nach dem Abdestilliren des Alkohols einen gelben, salbenartigen Körper mit 11,8 Proc. Stickstoff. *Br.*

J. Lifschütz. Zur Wollfettanalyse [3]. — Bezugnehmend auf die Arbeit von E. v. Cochenhausen [4] weist Verfasser darauf hin, dafs die Behandlung des Wollfettes mit alkoholischem Kali tiefgreifende Umwandlungen bedingt. *Tr.*

Rob. Henriques. Die Verwerthung der Jodzahl in der Analyse des Wollfettes von W. Herbig [5]. — Verfasser kritisirt Herbig's [6] Vorgehen, die Dauer der Jodeinwirkung bei Bestimmung der Jodzahl des Cholesterins auf zehn Stunden zu begrenzen, obgleich noch weitere Addition stattfindet, was offenbar den Zweck

[1] Compt. rend. **124**, 864—866. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 214; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 445. — [3] Dingl. pol. J. **304**, 72. — [4] JB. f. 1896, S. 825. — [5] Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **3**, 245—248; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 267. — [6] JB. f. 1896, S. 2234.

hat, die „theoretische Zahl“ zu erhalten. Hingegen läfst Herbig bei Bestimmung der Jodzahl von oft mehr als zur Hälfte aus Cholesterin bestehenden Extracten die Einwirkung 24 Stunden währen und berechnet den Cholesteringehalt aus diesen Daten so, als ob die Jodwirkung blofs zehn Stunden gedauert hätte. Bei Bestimmung der Jodzahl einzelner Fractionen des Wollfettes hat Herbig Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch durch Kreisschlufs erzielt. *Bl.*

W. Herbig. Die Anwendung der quantitativen Reactionen der Fettanalyse in der Untersuchung der Wollfette [1]). — Verfasser vertheidigt sich gegen die Angriffe von Henriques (siehe vorsteh. Ref.) auf Verfassers Abhandlung „Die Verwerthung der Jodzahl in der Wollfettanalyse“ [2]). Es ist nicht gut möglich, auf den vorwiegend polemischen Inhalt der Abhandlung näher einzugehen und mufs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

E. v. Cochenhausen. Ueber die gesättigten Alkohole des Wollfettes [3]). — In der Annahme, dafs im Wollfett hohe gesättigte einwerthige Alkohole enthalten zu sein scheinen, hat Verfasser das Verhalten des Cetylalkohols, Cerylalkohols und Cholesterins gegen concentrirte Schwefelsäure näher studirt. Diese Alkohole, von deren Reinheit sich Verfasser überzeugte, wurden in Petrolätherlösung mit etwa der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung mit kaltem Wasser behandelt. Bei guter Kühlung erfolgt die Reaction ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Nach 20stündigem Stehen wurde das Ganze unter Zufügung von etwas Petroläther in viel kaltes Wasser eingetragen und das Ganze gut durchgeschüttelt. Die Petrolätherlösung, welche die Alkylschwefelsäuren enthält, wurde alsdann mit alkoholischer Natronlauge neutralisirt, der Petroläther dann abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit absolutem Alkohol zur Trennung von Natriumsulfat extrahirt. Der alkoholische Auszug liefert nach dem Abdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus 50proc. Weingeist die Natriumsalze der Alkylschwefelsäuren in reinem Zustande. Die Calcium- und Baryumsalze wurden aus den Natriumsalzen durch Umsetzung mit den Chloriden des Calciums und Baryums gewonnen und dann durch Umkrystallisiren aus 50proc. Weingeist gereinigt. *Cetylschwefelsäure und ihre Salze.* Die freie Säure wurde in reinem Zustande nicht dargestellt. Die entsprechenden

[1]) Dingl. pol. J. **303**, 187—191. — [2]) JB. f. 1896, S. 2234. — [3]) Dingl. pol. J. **303**, 283—285.

Salze bilden weiſse, nadelförmige Krystalle, die sich schon bei 100° unter theilweiser Zersetzung schwärzen. Das Natriumsalz läſst sich auch aus Aceton umkrystallisiren, Baryum- und Calciumsalz sind in diesem Lösungsmittel unlöslich. *Cerylschwefelsäure und ihre Salze.* Die freie Säure ist nicht sehr beständig. Das Natriumsalz bildet mit heiſsem Wasser eine dem Stärkekleister ähnliche schleimige Masse. Aus Alkohol kann man das Salz in Krystallen erhalten, in Aceton ist es gleichfalls löslich. Das Calciumsalz erhält man aus 50 proc. Weingeist in feinen Krystallnadeln. Calcium- und Baryumsalz sind in Aceton unlöslich. Um aus den Salzen der Cetyl- und Cerylschwefelsäure den Cetyl- bezw. Cerylalkohol abzuspalten, kocht man die Salze mit verdünnter Salzsäure. Wird eine Lösung von cerylschwefelsaurem Natrium in 50 proc. Weingeist mit Salzsäure gekocht, so entsteht ein Alkohol vom Siedep. 95°, wahrscheinlich ein äthylirter Cerylalkohol. *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cholesterin.* Eine Schwefelsäureverbindung wird bei genannter Behandlung nicht gebildet. Wahrscheinlich entstehen sog. Cholesterone. *Behandlung der Alkohole des Wollfettes mit concentrirter Schwefelsäure.* Handelswollfett wurde vier Stunden mit alkoholischer Kalilauge behandelt, das Product nach dem Lösen in verdünntem Alkohol mit Chlorcalciumlösung bei 70° versetzt, die abgeschiedenen Kalksalze nach dem Auswaschen und Trocknen mit Aceton extrahirt und der Abdampfrückstand, der die Alkohole und die schwer verseifbaren Ester enthält, zur weiteren Untersuchung verwendet. Die in Petroleumäther gelöste Masse wurde unter guter Kühlung mit der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Ganze nach 20 stündigem Stehen in viel kaltes Wasser gegossen. Die Petrolätherlösung wurde abgehoben, mit Soda neutralisirt, der Petroläther abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnenen gelb gefärbten Krystalle wurden alsdann nach dem Lösen in 50 proc. Weingeist bei 70° mit Chlorcalciumlösung versetzt und die abgeschiedene Substanz nach dem Auswaschen und Trocknen im Soxhletapparat zur Beseitigung etwaiger Cholesterone mit Aceton extrahirt. Der nach dem Extrahiren verbleibende Rückstand wurde schlieſslich aus 50 proc. Weingeist umkrystallisirt und lieferte eine Mischung von cetyl- und cerylschwefelsauren Salzen. Die aus den Salzen durch Spaltung gewonnenen Alkohole bestehen aus Cetylalkohol, Cerylalkohol und einem oder mehreren Alkoholen mit kleinerem Molekulargewicht als Cerylalkohol. *Tr.*

Rob. Eichloff. Ueber das Colostrumfett[1]). — Entgegen der Annahme, dafs das Colostrum sich nicht verbuttern lasse, gelang dieses, wenn der Rahm, auf 4° C. abgekühlt, acht Stunden lang stand und dann verbuttert wurde. Die erhaltene Butter roch widerlich und schmeckte lehmig und unangenehm; ihr Schmelzpunkt lag bei 35° C. Die zweimal mit kaltem Wasser ausgeknetete Butter enthielt: 16,51 Proc. Wasser, 81,57 Proc. Fett, 1,71 Proc. stickstoffhaltige Substanz (6,39 × Stickstoff), 0,05 Proc. Asche und 0,16 Proc. sonstige organische Substanz. Das durch Ausschmelzen bei 60° erhaltene Fett stellt in der Wärme eine dunkelgelbe Flüssigkeit dar; es erstarrt unter anfänglicher Bildung von weifsen, krystallartigen Aggregaten zu einer gleichmäfsigen, tief gelben, harten, spröden, beim Durchschneiden bröckeligen Masse. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether läfst sich das Colostrumfett in zwei Fette verschiedener physikalischer Beschaffenheit zerlegen. Der gröfsere, in Aether schwer lösliche Theil bildet eine weifse, körnige, beim Zerreiben staubige Masse von krystallinischem Gefüge; dieses Fett läfst sich durch Alkohol aus der ätherischen Lösung in schönen, sternförmigen, krystallartigen Flocken ausscheiden. Der in Aether leicht lösliche, kleinere Theil des Colostrumfettes bildet eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit von ziemlich grofser Viscosität. Der gelbe Farbstoff des Colostrums scheint ein Anhängsel dieser öligen Masse zu sein; ob derselbe mit Luteïn identisch ist, wie Krüger annimmt, oder mit dem gelben Farbstoff des Harns, ist nicht festgestellt; derselbe konnte nicht isolirt werden. Das specifische Gewicht des Colostrumfettes schwankte von 0,8648 bis 0,8665 und betrug im Mittel 0,8656; der Schmelzpunkt dieses Fettes lag bei 36,0 und 39,5° und im Mittel bei 37,6° C. *Hf.*

H. Höft. Trockensubstanzverlust der Milch beim Säuern[2]). — Die Gährungen, welche die Säuerung der Milch veranlassen, haben bekanntlich nicht eine glatte Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure zur Folge, sondern es treten dabei auch andere Producte, z. B. Kohlensäure, auf. Ein Verlust an Trockensubstanz ist daher von vornherein anzunehmen. Verfasser unternahm nun, um einige Anhaltspunkte über die mögliche Gröfse dieses Verlustes zu gewinnen, Trockensubstanzbestimmungen in frischer und angesäuerter Milch. Das Eindampfen geschah in üblicher Weise mit reinem Quarzsand. Es wurde gefunden, dafs der Trockensubstanzverlust der Milch bei einem Säuregehalt von 60 Thörner'schen

---

[1]) Milchzeitg. 26, 66—68. — [2]) Chemikerzeit. 21, 24.

Graden und darüber immer mehr als 0,1 Proc. betrug. Bei je zehn Bestimmungen wurde nach einem, zwei, drei, vier bezw. fünf Tagen im Mittel ein Trockensubstanzverlust von 0,11, 0,378, 0,776, 1,363 bezw. 1,782 Proc. festgestellt. — Verfasser hat, entgegen den Angaben der Landwirthschaftlichen Versuchs-Station Hildesheim, noch keine geronnenen Milchproben gefunden, die sich nicht durch Ammoniak verflüssigen liefsen, selbst wenn dieselben drei bis vier Wochen alt waren. Die Verflüssigung nimmt dann allerdings längere Zeit in Anspruch. *Mt.*

Rob. Eichloff. Veränderungen der fettfreien Trockensubstanz der Milch durch das Centrifugiren[1]). — Das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz der Magermilch ist nicht so constant, wie das der ganzen Milch und weicht von diesem zuweilen bedeutend ab; je nach der Art der Centrifuge schwankt dasselbe mehr oder weniger, bei der Mélottecentrifuge am meisten, bei dem Alfaseparator am wenigsten. Ob diese Schwankungen in dem verschiedenen Arbeiten der Centrifugen oder in der ungleichmäfsigen Beschaffenheit der Milch begründet sind, ist nicht aufgeklärt. Das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz der Magermilch schwankt bei der Mélottecentrifuge von 1,5588 bis 1,6149, bei der Balancecentrifuge von 1,6045 bis 1,6284 und bei dem Alfaseparator von 1,6105 bis 1,6164, während dasselbe bei Vollmilch constant 1,6 beträgt. Der Bestandtheil, der durch das Centrifugiren auch als Milchtrockensubstanz entfernt wird, ist wahrscheinlich nicht hauptsächlich Caseïn. Zur Berechnung der Trockensubstanz in Centrifugenmagermilch kann die Fleischmann'sche Formel nicht ohne Weiteres angewendet werden. *Hf.*

M. M. Craandijk. Tabelle zur raschen und sicheren Bestimmung der Trockensubstanz in Milch aus specifischem Gewicht und Fett auf Grund der Fleischmann'schen Formeln[2]). — Für specifisches Gewicht bei 15° von 1,020 bis 1,036, um 0,0005 fortschreitend und für den Fettgehalt von 1,0 bis 5,5 Proc. sind die Werthe für die Trockensubstanz nach Fleischmann in einer Tabelle zusammengestellt, zu deren besseren Handhabung ein Winkellineal dient. Auf letzterem ist noch eine kleine Hülfstabelle zum Interpoliren angebracht. *Tr.*

H. Weller. Ueber das Vorkommen von Alkohol in der Milch[3]). — Entgegen der Ansicht, dafs bei der Fütterung mit alkoholhaltigen Futtermitteln der Alkohol nicht in die Milch übergehe,

---

[1]) Milchzeitg. **26**, 101—102. — [2]) Daselbst, S. 440—444; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 434—435. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, **206**.

wurde in einer Milch von Kühen, welche aufser Kraftfuttermittel Schlempe mit 5,9 g-Proc. Alkohol erhalten hatten, Alkohol nachgewiesen; die Untersuchung der Milch ergab: 1,0335 spec. Gew. bei 15°, 3,89 Proc. Fett, 13,307 Proc. Trockensubstanz und 0,96 g-Proc. Alkohol. Ein in der Milch vorhandener, einen kratzenden Geschmack verursachender Körper wurde auch aus der Schlempe isolirt. *Hf.*

Bordas u. Génin. Ueber die Anwendung der Kryoskopie in der Milchanalyse; Antwort auf eine Notiz von Winter [1]). — Verfasser findet im Gegensatz zu Winter sehr wechselnde Gefrierpunktsdepressionen, die von dem von Winter angegebenen Mittelwerth 0,55° stark abweichen. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann nur als Controlbestimmung benutzt werden. *Bl.*

J. Winter. Remarques concernant le point de congélation du lait [2]). — Winter [3]) hatte mitgetheilt, dafs reine Milch einen bemerkenswerth constanten Gefrierpunkt hat, nämlich — 0,566°; demgemäfs hat er das kryoskopische Verfahren zum sicheren Nachweis der Wässerung der Milch empfohlen. Bordas und Génin [4]) haben die Constanz des Gefrierpunktes der Milch bestritten und mitgetheilt, dafs sie bedeutende Schwankungen beobachtet haben. Dem gegenüber hält Winter auf Grund neuer Untersuchungen von 50 Milchproben verschiedener Provenienz seine früheren Angaben aufrecht. *Ld.*

A. Ponsot. Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme [5]). — Die Differenzen zwischen den Untersuchungsresultaten von Winter und Bordas und Génin sind wohl zum Theil durch Fehler im Experimentiren zu erklären. Es sind übrigens nicht alle nöthigen Versuche gemacht worden; man mufste die Milch einer und derselben Kuh unter verschiedenen Ernährungsbedingungen, dann am Anfange und am Ende des Melkens untersuchen, ebenso müfsten künftighin exacte kryoskopische Versuche mit möglichstem Ausschlusse von Fehlern angestellt werden. Das Wässern der Milch läfst sich durch kryoskopische Untersuchung nicht nachweisen, denn es ist eine Unsicherheit in der Gefrierpunktsbestimmung von 0,02 zugegeben und wenn man statt mit Wasser mit geeigneten Salzlösungen verdünnt, so bleibt der Gefrierpunkt unverändert. Nach Winter's Untersuchungen haben

---

[1]) Compt. rend. 124, 508—509. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 570—572; Compt. rend. 124, 777—778. — [3]) Compt. rend. 121, 696. — [4]) Daselbst 123, 425. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 17, 757—760.

verschiedene Flüssigkeiten des Organismus denselben Gefrierpunkt, sie sind äquimolekular, der Organismus ist im osmotischen Gleichgewichte. Diese Schlüsse sind nicht sorgfältig genug begründet, es bestehen zu grofse Differenzen in den Resultaten der experimentellen Untersuchungen und es sind nicht alle nöthigen Umstände berücksichtigt worden. *Ld.*

E. Carlinfanti. Die Kryoskopie, bei der Untersuchung der Milch verwendet[1]). — Bei der Untersuchung von Milch, theils frisch, theils 48 Stunden später, theils mit Wasser versetzt, mit dem Thermometer von E. Beckmann wurde gefunden, dafs der Schmelzpunkt der Milch zwischen — 0,55 bis — 0,59° liegt; derselbe ist nur abhängig von der Menge der im Serum gelösten Stoffe, aber unabhängig von dem Gehalt an Fett und Albuminoiden. Durch den Zusatz von Wasser wird der Schmelzpunkt um 0,05 bis 0,065° für je 10 Proc. Wasser erhöht und kann daher dieses Verhalten zum Nachweis dieser Fälschung verwendet werden. *Hf.*

E. M. Arndt. Apparat zur schnellen und sicheren Bestimmung von Milchfett[2]). — Für das Verfahren von Krug und Hampe (Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 683) hat Verfasser eine Lactobürette construirt, die aus einem Kölbchen mit eingeschliffener Bürette besteht und eine Verdunstung des Aethers, wie solche beim genannten Verfahren eintreten kann, verhüten soll. Um mit der Bürette zu arbeiten, bereitet man sich zunächst in einer glatten Porcellanschale eine Mischung von 5 ccm Milch mit 7,5 g scharf getrocknetem, reinem Kaolin und 5 g entwässertem, gesiebtem Natriumsulfat. Diese Mischung bringt man mittelst Federfahne in das Kölbchen des Apparates, giebt 25 ccm Aether dazu, setzt die Bürette ein und schüttelt bei geschlossenen Hähnen der Bürette zehn Minuten lang. In dem weiteren unteren Theile, der in den Kolbenhals eingeschliffen ist, bringt man vorher entfettete Watte. Nach dem Schütteln läfst man absitzen, dreht den Apparat um, öffnet den oberen Glashahn der Bürette, sowie zwei weitere Glashähne, von denen der eine seitlich an der Bürette, der andere oberhalb des Bodens des Kölbchens angebracht ist und läfst die Aetherflüssigkeit in die Bürette filtriren und bringt schliefslich 5 ccm der Aetherlösung zum Abdunsten in ein tarirtes Trockengläschen. Wasserfreier Aether mufs hierbei verwendet werden. Durch Beleganalysen wird die Brauchbarkeit der Bürette

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 460—466. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 231—232; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 636—637.

dargethan. Dieselbe ist zu beziehen bei Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin C. *Tr.*

H. Höft. Der Flensburger Milchprüfer [1]). — Dieses Verfahren ist eine Modification des Gerber'schen bezw. Babcock'schen Verfahrens. Man mischt gleiche Theile Milch und Schwefelsäure (1,82), setzt 1,5 ccm Amylalkohol zu und füllt mit Wasser das Centrifugirrohr auf. Nach anderthalb bis zwei Minuten langem Centrifugiren bringt man die Gläser in Wasser von 60 bis 70° und liest die Fettschicht ab. Die nach diesem Verfahren gefundenen Zahlen sind genügend genau. *Tr.*

A. Démichel. Verbessertes Marchand'sches Lactobutyrometer [2]). — Um die Empfindlichkeit des Instrumentes zu erhöhen, ist die Form des genannten Apparates verändert worden. Ein conischer Kolben läuft in einen langen calibrirten Hals aus, während an der Seite ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr angebracht ist, das zum Eingiefsen der Reagentien dient. Man beschickt den Apparat mit 20 ccm Milch, fügt dann vier bis fünf Tropfen Natronlauge zur Vermeidung der Coagulirung zu, alsdann je 20 ccm Aether und Alkohol, schüttelt die Flüssigkeit gut um und erwärmt im Wasserbade auf 40°. Nach zehn Minuten läfst man durch das seitliche Rohr langsam auf 40° erwärmtes Wasser einfliefsen, bis die Butterfettschicht in die Theilung des Halses gelangt und bei 12,6 anfängt. *Tr.*

M. Weibull. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Fette in centrifugirtem Rahm [3]). — Da nach den jetzt üblichen Schnellmethoden die erforderliche Genauigkeit von $^1/_2$ bis 1 Proc. schwer zu erreichen ist, schlägt Verfasser eine neue, auf folgenden Voraussetzungen beruhende Methode vor: 1. Die Zusammensetzung der fettfreien Milch variirt (bei Milch von gröfseren Viehstapeln) nur wenig. 2. Die centrifugirte Sahne besteht nur aus Butterfett und fettfreier Milch. Daher hat auch der fettfreie Rahm constante Zusammensetzung und es mufs zwischen procentischem Fettgehalt f und Trockensubstanz t die Beziehung bestehen:

$$t = f + \left(\frac{100 - f}{100}\right) K.$$

Die Constante K findet Verfasser $= 8,7$, so dafs die Formel sehr annähernd genau geschrieben werden kann: $f = 1,1\,t - 9,5$.

[1]) Molkereizeitg. 11, 33; Fortschr. Chem. Nahrungsm. 12, 19; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 505. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 23—24; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 485. — [3]) Kongl. landtbruks-akademiens handlingar och tidskrift 1896, S. 370—379; Ref.: Biederm. Centr. 26, 491—492; Uebersetzung: Chemikerzeit. 21, 333—335.

Die Trockensubstanz bestimmt Verfasser durch Eintrocknen von 6 g mit 20 ccm Bimssteinpulver vermengtem Rahm bei 100°. Für mit Wasser verfälschten Rahm wird naturgemäfs zu wenig Fett gefunden, was Verfasser als wohlverdiente Benachtheiligung des Fälschers ansieht. *Bl.*

A. Devarda. Die Fettbestimmung in der Milch und in den anderen Molkereiproducten [1]). — Von den Methoden der Milchfettbestimmung sind diejenigen von Soxhlet und Gerber zu empfehlen und bietet besonders die letztere in Bezug auf Einfachheit, Leistungsfähigkeit und Kosten die gröfsten Vortheile. Das refractometrische Verfahren von Wollny ist noch zu wenig ausgearbeitet und sind auch die Anschaffungskosten zu hoch. Als Conservirungsmittel können Kaliumdichromat und Formaldehyd der Milch ohne Schaden zugesetzt werden. Der Fettgehalt von Rahm, Butter und Käse kann nur gewichtsanalytisch genau ermittelt werden. *Hf.*

A. Liebrich. Zur Fettbestimmung in der Milch [2]). — Die Methode des Verfassers zur Fettbestimmung in der Milch soll nach Kurzwig zu niedrige Werthe liefern im Vergleich zur Methode von Schmid-Bondzynski. Diese Beobachtung ist nicht zutreffend. Für die Ausführung der Methode ist nöthig, dafs die Mischung von 10 ccm Milch mit ca. 5 bis 6 g Quarzsand und 100 ccm Aether eine Viertelstunde lang oder auch dreimal fünf Minuten lang kräftig geschüttelt wird. *Hf.*

H. Fresenius. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch [3]). — Die Verfahren von Gerber und Babcock stimmen unter sich und mit dem gewichtsanalytischen befriedigend überein. *Bl.*

R. W. Woosnam. Verbesserter Schmidprocefs [4]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, der zur Milchfettbestimmung nach Werner Schmid dient und die Verarbeitung von 25 ccm Milch gestattet. Eine Abbildung ist beigegeben. *Bl.*

J. Froidevaux. Dosage du beurre dans les laits très étendus d'eau, le lait de femme, les laits maternisés et les laits dits concentrés [5]). — Zur Fällung wird eine Lösung von Calciumphosphat in Essigsäure benutzt, die in der Weise hergestellt ist, dafs eine 10proc. Chlorcalciumlösung bei Gegenwart von Ammoniak durch eine 10proc. Phosphorsäurelösung gefällt wird; die Lösung wird

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1897; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 151. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 83. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 31—32. — [4]) Analyst 22, 91. — [5]) J. Pharm. Chim. 6, 485—489.

filtrirt und der Rückstand bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. 70 g des gelatinösen, noch feuchten Rückstandes werden durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 12 ccm Essigsäure und 300 bis 400 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird auf 2 Liter aufgefüllt und filtrirt. Zur Bestimmung des Fettes werden 10 ccm Milch mit 90 ccm obiger Flüssigkeit vermischt; die Mischung wird filtrirt, der Niederschlag getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat getrocknet. In dem Filtrat kann die Lactose bestimmt werden. Bei condensirter Milch löst man 10 g in 100 ccm Wasser und verfährt mit dieser Lösung, wie hier angegeben ist. *Hf.*

L. Lindet. Dornie's Säuremessung [1]). — Verfasser empfiehlt für Meiereien das Acidimeter von Dornie, das aus Büretten besteht, die mit Natronlauge beschickt sind, von der 1 ccm 10 mg Milchsäure neutralisiren, und aus einer Phenolphtaleïn enthaltenden Pipette. Nach Dornie soll eine Milch noch normal sein, wenn ihre Acidität 1,6 bis 2 g Milchsäure pro Liter beträgt und wenn sie beim Aufbewahren am kühlen Orte keine gröfsere Zunahme als 0,2 bis 0,3 g pro Liter zeigt. Vor dem Verbuttern mufs der Rahm eine beginnende Säuerung aufweisen und kann diese 6,5 g Milchsäure pro Liter Rahm ausmachen. Auch zur Käsebereitung ist eine Bestimmung des Säuregehaltes nothwendig. *Tr.*

Schaffer. Zur Bestimmung des Säuregrades der Milch [2]). — Verfasser hat einen für Laien benutzbaren Apparat construirt, bestehend aus zwei eiförmigen, durch eine graduirte Röhre verbundenen Glaskörpern, in welchen die Milch und eine Phenolphtaleïnlösung bis zu gewissen Marken eingefüllt wird, worauf $^1/_4$-Normal-Lauge zugetropft wird bis zur Rosafärbung. An der Graduirung läfst sich der Säuregrad direct ablesen. *Bl.*

W. Karsch. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von Leffmann-Beam [3]). — Vom Verf. im Laboratorium der Hameler milchwirthschaftlichen Versuchsstation ausgeführte Versuche ergaben, dafs diese Methode Fehler durch Kohlensäureabsorption vermeidet. Die Methode, wie sie im angeführten Laboratorium geübt wird, wird eingehend beschrieben und schliefslich nochmals darauf hingewiesen, dafs diese, wie auch die anderen Methoden zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nicht die Gesammtmenge derselben ergiebt, sondern nur einen conventionell festgesetzten Theil. *Bl.*

G. Mercier. Ueber die Bestimmung des Caseïns in der

---

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 49—50; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1000. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 11, 42. — [3]) Daselbst, S. 86.

Frauenmilch[1]). — 10 ccm Milch werden zu 100 ccm 95 proc. Alkohol und zwei Tropfen Essigsäure zugefügt, der Caseïnniederschlag wird nach mehreren Stunden filtrirt und mit Aetheralkohol, schliefslich mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Filterinhalt kann auch nach Kjeldahl behandelt und aus dem Stickstoff das Caseïn berechnet werden. Verfasser fand im Liter 9 bis höchstens 16 g, während nach älteren Angaben 25 bis selbst 40 g vorhanden sind. *Bl.*

G. Denigès. Dosage rapide et rigoureux de la caséine dans les laits[2]). — Wenn man zu 10 ccm einer $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung 10 ccm Kaliumquecksilberjodid, welches durch Lösen von 13,55 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser, Zusatz von 36 g Kaliumjodid und Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter erhalten wird, ferner 10 ccm Ammoniak, 100 ccm Wasser und dann tropfenweise $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung setzt, so tritt bei Zusatz von 4,8 ccm Silbernitratlösung eine bleibende Trübung von Silberjodid auf. Wenn man andererseits zu *n*-ccm (25 ccm) Milch 20 ccm Eisessig setzt, auf 200 ccm auffüllt, filtrirt, zu 100 ccm des Filtrats 12 bis 15 ccm Ammoniak, 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung und Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübe setzt, so ist der Caseïngehalt x der Milch gleich (9 — 4,8) ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Durch Versuche ist eine Tabelle festgelegt, welche ergiebt, dafs, wenn $9 - 4{,}8 = a$ ccm Silbernitratlösung zwischen 9 und 24 liegt, $x = a - 2$ ist, oder zwischen 25 und 32, dann

$$x = a - \frac{32 - a}{4} = \frac{5a - 32}{4},$$

oder zwischen 33 und 44, dann $x = 2a - 33$ ist. Ist $a > 37$, so verdünnt man die Milch zweckmäfsig mit demselben Volumen Wasser. *Hf.*

H. Droop Richmond und L. K. Boseley. Erkennung von Gemischen aus verdünnter, condensirter oder sterilisirter Milch mit frischer Milch[3]). — Da nach Faber das Albumin bei condensirter oder sterilisirter Milch vermuthlich an eine Base gebunden und colloidal ist, indem es durch Erhitzen nicht coagulirt, beim Ansäuern oder durch Magnesiumsulfat jedoch mit dem Caseïn ausfällt, kann Zusatz derselben zu frischer Milch angenommen werden, wenn die Albuminbestimmung nach Hoppe-Seyler, oder Sebelien, oder Duclaux weniger als 0,35 Proc. ergiebt. Ferner rahmt condensirte oder sterilisirte Milch lang-

---

[1]) Répert. Pharm. [3] 9, 49. — [2]) Rev. intern. falsif. 10, 78. — [3]) Analyst 22, 95—97.

samer ab und giebt concentrirteren Rahm, so dafs die Schicht unter gleichen Verhältnissen dünner ist. Man giebt 100 ccm Milch in einen graduirten Cylinder und notirt nach sechsstündigem Stehen bei 15,5° die Rahmmenge; bei weniger als 2,5 Proc. Rahm für jedes Procent Fett ist die Milch verdächtig; bei weniger als 2 Proc. die Anwesenheit sterilisirter Milch höchst wahrscheinlich. Endlich wird beim Erhitzen das Rotationsvermögen des Milchzuckers verändert, nicht aber das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung. Beträgt die Differenz zwischen polarimetrischer und gravimetrischer Bestimmung mehr als 0,2 Proc., so ist ein verstärkter Beweis für die Gegenwart sterilisirter Milch gegeben. Weniger als 30 Proc. Zusatz ist kaum nachweisbar. Die Albuminprobe ist die wichtigste. *Bl.*

R. Dupouy. Étude sur les phénomènes d'oxydation produits par différents laits [1]). — Frühere Versuche haben die Unzuverlässigkeit der Arnold'schen Guajactincturreaction zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch ergeben; neuere Versuche zeigen, dafs die Methode brauchbar wird, wenn 0,000001 g Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird. Bezüglich der Reactionsfähigkeit kann man die Milch der verschiedenen Thiere in zwei Gruppen theilen, indem Frauen-, Esels- und Hundemilch nicht reagiren, wohl aber die Milch von Kühen, Ziegen und Schafen; auch letztere Milcharten verlieren ihre Reactionsfähigkeit bei 79°. Fällt man Caseïn und Fett durch Phosphorsäure oder Magnesiumsulfat, so reagirt das Serum wie die Milch, dagegen geben Quecksilberoxyd und Essigsäure inactives Serum. *Hf.*

R. Dupouy. Unterscheidung zwischen roher und gekochter Milch [2]). — Rohe Milch giebt nach Zusatz von Guajacol, Hydrochinon, Brenzcatechin, α-Naphtol oder Paraphenylendiamin und darauf folgenden Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine gelbe, resp. rothe, braungelbe, blauviolette, violette Färbung. Im Falle der Verwendung von Hydrochinon scheidet sich bald Chinhydron aus. Gekochte Milch giebt diese Reactionen nicht. *Bl.*

Ostertag. Die Unterscheidung roher von gekochter Milch [3]). — Entgegen anderweitigen Untersuchungsresultaten haben Controlversuche die Zuverlässigkeit der Arnold'schen Guajactincturreaction ergeben. Ein Zusatz von 10 Proc. Guajactinctur färbt

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 126—128. — [2]) Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, März 1897; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 828; vgl. Répert. Pharm. [3] **9**, 206; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 132. — [3]) Ref.: Vierteljahrsschr. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **11**, 486.

rohe Milch im Verlaufe von 20 bis 30 Secunden blau, während gekochte Milch sich auch nach Stunden noch nicht bläut. Bei Mischmilch mit 50 Proc. roher Milch erfolgt die Blaufärbung nach 1 bis 2, mit $33^1/_3$ Proc. roher Milch nach 6 bis 10, mit 25 Proc. roher Milch nach 11 bis 15, und mit 15 Proc. roher Milch nach 32 bis 50 Minuten. *Hf.*

Alfred Ortmann. Ueber die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch[1]. — Verfasser hat den Vorschlag von F. Obermeyer, den Milchzuckergehalt der Milch in dem nach Ausfällung der Eiweifskörper mit Trichloressigsäure resultirenden klaren Filtrat polarimetrisch zu bestimmen, auf seine Brauchbarkeit geprüft. Um nach diesem Verfahren Milch vorzubereiten, fügt man zu 50 ccm derselben 3 ccm einer Lösung von 3 Gew.-Thln. krystallisirter Trichloressigsäure in 1 Gew.-Thl. Wasser und läfst das Ganze unter häufigem Umschütteln im verkorkten Gefäfse eine halbe Stunde lang stehen. Die durch ein trockenes Filter filtrirte Flüssigkeit kann nun zur polarimetrischen Bestimmung verwendet werden. Verfasser hat nun diese auf polarimetrischem Wege ermittelten Resultate mit den von Soxhlet auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Resultaten verglichen und sehr gut übereinstimmende Werthe gefunden. *Tr.*

H. Droop Richmond u. L. K. Boseley. Bestimmung von Milchzucker in Milch[2]. — Bei dem Verfahren von Vieth, nach dem Verfasser bisher arbeiteten, und welches sonst einwandsfrei ist, ist es zutreffender, den Procentgehalt an Fett mit 1,11 zu multipliciren, um die Volumcorrection zu erhalten, als, wie Vieth es thut, durch 0,93 zu dividiren. Um nicht für jede Probe eine besondere Rechnung anstellen zu müssen, setzen Verfasser zu je 100 ccm Milch a) 3 ccm saure Quecksilberoxydnitratlösung zur Compensation des Volums der Proteïde, b) Fett $\times$ 1,11 ccm zur Compensation des Fettvolums, c) ein Zehntel der Grade der gefundenen Dichte, d) ein Volum, das geeignet ist, um die Scalaablesung am Polaristrobometer auf Procente Milchzucker zu reduciren. Letztere Gröfse beträgt für Mitscherlich's Halbschattenapparat 10 ccm pro 100 ccm Milch. Für andere Instrumente kann *d* berechnet werden nach einer vom Verfasser aufgestellten Formel. Das Verfahren von Wiley und Ewell[3] giebt nach den Verfassern erhebliche Differenzen gegen das Vieth'sche. Die scheinbare Uebereinstimmung, die diese Autoren finden, beruht auf

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 11, 265—266. — [2]) Analyst 22, 98—100; Chem. Centr. 68, I, 1075—1076. — [3]) JB. f. 1896, S. 2242.

unrichtiger Berechnung. Der Milchzuckergehalt von Milch wird innerhalb einer Woche nicht verändert bei Conservirung von je 100 ccm mit 1 ccm Chloroform, 2 ccm Formalin, 1 g Salicylsäure, 1 g Sublimat; hingegen hinderte 1 g Borax eine geringe Abnahme der Lactose nicht. *Bl.*

Cotton. Falsification du lait par l'eau sucrée [1]). — Zu 10 ccm der verdächtigen Milch setzt man 0,50 g gepulvertes Ammoniummolybdat und 10 ccm verdünnte (1 : 10) Salzsäure; in derselben Weise behandelt man unverfälschte Milch oder eine Milchzuckerlösung mit 60 g Milchzucker in 1 Liter. Die diese Lösungen enthaltenden Gefäfse werden in kaltes Wasser gestellt und nun die Temperatur gleichmäfsig erhöht; bei 80° wird die gefälschte Milch intensiv blau, die reine Milch oder die Milchzuckerlösung werden dagegen nicht gefärbt; beim Kochen tritt auch hier Blaufärbung ein, aber weniger wie bei der gefälschten Milch. Die Farbendifferenz tritt bei 1 g Rohrzucker in 1 Liter noch sehr deutlich auf; da die Fälscher aber niemals unter 6 g auf 1 Liter zusetzen, so mufs die Reaction als sehr empfindlich gelten. *Hf.*

E. Riegler. Nachweis der Nitrite in der Milch ohne vorherige Ausfällung der Eiweifskörper [2]). — Nur mit Wasser verdünnte Milch enthält Nitrate oder Nitrite. Man setzt einige Centigramm Riegler'sches Naphtolreagens (Naphtionsäure + β-Naphtol) und fünf Tropfen concentrirte Salzsäure zu 20 ccm Milch und schüttelt. Nitrite sind durch eine rothe oder rosa Färbung nachgewiesen. $^{2}/_{10}$ mg in 100 ccm färben noch deutlich rosa. *Bl.*

E. Fritzmann. Erkennung von Salpetersäure in der Milch durch Formaldehyd [3]). — Die Angaben Rideal's, wonach 1 Thl. Formalin 10000 Thle. Milch während sieben Tage zu conserviren vermag, finden Bestätigung, wenn die Aufbewahrung in kühlen Räumen erfolgt. Dieses Conservirungsmittel hat gegenüber dem Bichromat den Vorzug, dafs die Fettschicht bei der Gerber'schen Fettbestimmungsmethode nicht gefärbt ist. Ist aber Salpetersäure in der Milch vorhanden, wie dieses nach dem Zusatz von Wasser der Fall ist, so wird bei der Fettbestimmung nach Gerber nach dem Durchschütteln eine violette bis tief blauviolette Färbung eintreten. Die Deutlichkeit der Reaction ist einerseits von der Menge des Formaldehyds, andererseits von der Menge Salpetersäure abhängig. Kleine Mengen Salpetersäure entgehen der Beobachtung bei Anwesenheit gröfserer Mengen Formaldehyd. *Hf.*

---

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 186. — [2]) Pharm. Centr.-H. 38, 223; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 117. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 610—614.

E. H. Farrington. Recherche de l'acide borique dans le lait[1]. — Das Préservaline ist eine Borsäurelösung. Zu 20 ccm einer Auflösung von 0,5 g Borsäure in 500 ccm Wasser gebraucht man bei Zusatz von Phenolphtaleïn 1 ccm einer $^1/_{10}$-Normal-Alkalilösung bis zur Rosafärbung; löst man 0,5 g Borsäure in 500 ccm Milch, so sind 8 ccm Alkalilösung zur Rosafärbung nöthig, während Milch ohne Borsäure nur 4 ccm Alkali verlangte. Hiernach würde die Säure in einer Milch nach Zusatz von Borsäure viermal so stark zunehmen, als der Menge der Borsäure entspricht. Milch mit hohem Säuregehalt läfst auf den Zusatz eines Conservirungsmittels, wie Borsäure, schliefsen. *Hf.*

G. Denigès. Schneller Nachweis und Bestimmung der Borsäure (als Conservirungsmittel) in der Milch[2]. — Nach E. H. Farrington tritt die Acidität der Borsäure Phenolphtaleïn gegenüber viel stärker in Gegenwart der Elemente der Milch hervor, als in wässeriger Lösung. Hierauf gegründete weitere Versuche ergeben nachfolgendes Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung der Borsäure in der Milch: 20 ccm Milch werden mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bis zur schwachen Röthung versetzt. Zu einem Theile dieser Flüssigkeit werden 2 bis 3 ccm Glycerin gesetzt; verschwindet beim Schütteln die Färbung und erscheint dieselbe darauf nach Zusatz von zwei Tropfen Natronlauge wieder, so ist Borsäure vorhanden; der Nachweis gelingt noch bei Gegenwart von 0,2 g Borsäure in 1 Liter Milch. Zum Nachweis von Borax säuert man die Milch zunächst mit 1 bis 2 ccm Salzsäure oder Schwefelsäure an und verfährt dann in derselben Weise, wie bei dem Nachweis der Borsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure werden 20 ccm Milch mit zwei bis drei Tropfen Phenolphtaleïn und so viel $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge versetzt, bis eine schwache Röthung entsteht; am besten stellt man dieses durch einen Vergleich mit einer zweiten Probe Milch fest. Dann fügt man 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und 90 proc. Alkohol hinzu und titrirt mit dem Alkali bis zum Wiedererscheinen der Rothfärbung. Für die Berechnung der Borsäuremenge aus dem verbrauchten Alkalivolumen dient eine experimentell festgestellte Constante (0,15), die man von letzterem abzieht. Bedeutet n den Alkaliverbrauch, so giebt n — 0,15 den Gehalt an Borsäure in 1 Liter Milch bis auf 1 bis 2 dg genau an, wenn der Borsäuregehalt 3 pro Mille nicht übersteigt und die

---

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 81. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 6, 49—54; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 503—504.

Milch 4 bis 5 Proc. Lactose enthält. Enthält sie mehr Lactose, so mufs die Milch entsprechend verdünnt werden, bei geringerem Milchzuckergehalt ist noch Lactose in Substanz zuzusetzen. Versuche haben ergeben, dafs der Milchzucker derjenige Bestandtheil der Milch ist, welcher die Acidität der Borsäure zu steigern vermag. Bei Gegenwart von Borax säuert man die Milch vor dem ersten Alkalizusatz an. *Hf.*

G. Guerin. Nachweis von Chromaten in der Milch[1]. — Man versetzt 5 bis 10 ccm mit zwei Tropfen 1 proc. Kupfersulfatlösung und ebenso viel frischer Guajactinctur. Reine Milch wird grünlich, Milch, die 1 cg Chromat im Liter enthält, wird intensiv himmelblau. Für eingehendere Prüfung wird die Milch dialysirt und das bei Anwesenheit von Chromaten gelbliche Dialysat einerseits wie oben geprüft, andererseits mit Essigsäure und Magnesiumpulver reducirt, wobei die Flüssigkeit farblos bis schwach grünlich und beim Stehen an der Luft schön rosaviolett wird. *Bl.*

B. Böggild u. V. Stein. Untersuchungen über die Ursachen der abnormen Zusammensetzung der Butter[2]. — Die Verfasser haben im Frühjahr und im Herbst Fütterungsversuche an den Kühen angestellt. Sie haben gefunden, dafs die Fütterung selbst keinen besonderen Einflufs auf die Beschaffenheit der Butter ausübt. Am Ende der Lactationsperiode ist die Milch abnorm, Butterung derselben schwierig, Gehalt an den flüchtigen Säuren klein. Diese letzteren vermehren sich, nachdem die Kühe bei rauher und nasser Herbstfütterung in den Stall einziehen. *Wr.*

F. Friis, Lunde, Holm, Petersen u. m. A. Untersuchungen über den Einflufs des Futters auf die Beschaffenheit der Butter[3]. — Auf zwei Landgütern wurden Fütterungsversuche in den vier Wintern mit einer grofsen Zahl von Kühen ausgeführt. Es hat sich dabei ergeben, dafs die Einführung der Sonnenblumenkuchen in das Futter, unter entsprechender Verringerung der Getreidemenge, zwar die Qualität und namentlich die Consistenz, aber nicht die Haltbarkeit der Butter verbessert hat. Durch Rapskuchen wurde sowohl die Qualität, wie die Haltbarkeit der Butter erhöht, diese Erhöhung fand aber in noch vermehrtem Grade statt, wenn (reine) Rapssamen als theilweiser Ersatz in die Futtermischung eingingen. Die Butter nach der Turnipsfütterung war

---

[1] Bull. commerc. 25, 273; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 174. — [2] Tidskrift for Landökonomi. [5] 6, 163—183; Ref.: Biederm. Centr. 26, 311—316. — [3] 37. Beretning fre den kgl. Veterin. — og Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög. Kjobenhavn 1897, S. 112; Ref.: Biederm. Centr. 26, 316—326.

durchschnittlich von etwas geringerer Qualität und Haltbarkeit, als die Butter nach der Rübenfütterung. Die gleich grofsen Mengen von Getreideschrot und Melassefutter liefsen sich in der benutzten Futtermischung ersetzen, ohne dafs ein wesentlicher Einflufs auf die Qualität oder Haltbarkeit der Butter wahrzunehmen war. — Was die chemischen Eigenschaften des Butterfettes anbetrifft, so hat es sich erwiesen, dafs der Ersatz von Getreideschrot durch Sonnenblumenkuchen eine Steigerung der Jodzahl und der Refraction, und eine Verminderung der Verseifungszahl bewirkte, wogegen die Wollny'sche Zahl für den Gehalt an flüchtigen Säuren durch die genannte Fütterungsveränderung unberührt blieb. Die Einführung von Rapskuchen anstatt Getreideschrot in das Mischfutter führte eine ähnliche, jedoch geringere Veränderung der Jodzahl, der Refraction und der Verseifungszahl wie die Sonnenblumenkuchen herbei, Quantität der flüchtigen Fettsäuren vermehrte sich aber dabei sehr deutlich. „Die Turnips scheinen, mit Runkelrüben verglichen, die Zusammensetzung des Butterfettes in derselben Richtung wie das Rapsfutter zu verändern, nur war der Ausschlag kleiner als dort. Auch zeigte sich ein Unterschied darin, dafs die Wollny'sche Zahl für die „Turnipsbutter“ während der Untersuchungsperiode kleiner war, als der damit vergleichbare Werth für die „Rübenbutter“.“ — Diese Untersuchung bringt nach J. Sebelien den ersten zuverlässigen Beweis für den Einflufs des Futters auf die Zusammensetzung der Butter. *Wr.*

C. E. Cassal. Notiz zur Wägung von Fett [1]). — Verfasser empfiehlt zur genauen Wägung von Butterfett, zwecks Verseifung, eine Anzahl Schiffchen von gleichem Gewichte, von denen eins als Tara dient. *Bl.*

L. Crismer. Kritische Lösungstemperatur in offenen Röhren. Anwendung auf die Butteranalyse [2]). — Die kritische Lösungstemperatur der Butter folgt einer linearen Gleichung, und erhebt sich mit dem Wassergehalt des Alkohols. So betrug die kritische Temperatur einer Butter, bei Anwendung von Alkohol mit 90 Proc. Wasser (Dichte 0,8195) 99°, bei 6 Proc. Wasser im Alkohol (Dichte 0,8118) 82,5°, bei 4 Proc. Wasser (Dichte 0,8061) 72°, bei absolutem Alkohol 48°. Während man also, bei schwächerem Alkohol naturgemäfs, in geschlossenen Gefäfsen arbeiten mufs, kann man bei starkem Alkohol in offenen Gefäfsen arbeiten. Verfasser beschreibt ausführlich die Zusammenstellung des dazu nöthigen Apparates. Mit einem

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 565; Ref.: Analyst 22, 113. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. 10, Nr. 8; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1255.

Alkohol von der Dichte 0,7967 (bei 15,5°) gaben acht Proben Naturbutter, kritische Temperaturen von 52 bis 57°, mit Alkohol von der Dichte 0,8195 (im geschlossenen Rohre), Temperaturen von 95,5 bis 103°. Die Differenz beträgt 45,5 bis 46. Margarineproben ergaben mit dem stärkeren Alkohol 63,8 bis 78°, mit dem verdünnteren 109 bis 124. Die Differenz ist dieselbe wie bei Butter. Die kritische Temperatur von Fetten mit freien Säuren steigt um so viel Grade, als 2 ccm des Fettes an $^1/_{20}$-Normal-Kali in Cubikcentimetern zur Neutralisirung verbrauchen. Daher läfst die kritische Temperatur, ebenso wie der Säuregrad, einen Schlufs auf die Güte der Butter ziehen. *Bl.*

L. Crismer. Butteranalyse durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur [1]). — Die Brauchbarkeit des obigen Verfahrens wird durch zahlreiche vergleichende Analysen von Butterproben, die Verfasser zusammen mit Wauters ausgeführt hat, dargethan. Im Mai zeigte sich ein Minimum, nach raschem Ansteigen im August, im October ein Maximum. Die kritische Temperatur ist bei nicht saurer Butter (entsäuerter) indirect proportional der Reichert-Meifsl'schen Zahl. Diese wird erhalten, indem man bei Arbeiten mit Alkohol, Dichte 0,8195, die Constante 129 um die kritische Temperatur vermindert. Bei concentrirtem Alkohol, Dichte 0,7967, ist die Constante 82,5. Hieraus geht die Bedeutung der rasch ausführbaren kritischen Temperaturbestimmung hervor. Die bereits in der vorigen Abhandlung hervorgehobene constante Beziehung zwischen kritischer Temperatur y und procentischem Wassergehalt des Alkohols x, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung $y = ax + b$, wobei b die kritische Temperatur bei absolutem Alkohol bedeutet. Für Butter ist $a = 5{,}8$. Verfasser hat für Alkohole von der Dichte 0,7938 bis 0,7985 eine Tabelle der kritischen Lösungstemperaturen des Butterfettes berechnet. Er empfiehlt aber Alkohol der Dichte 0,7967 (kritische Temperatur für Butterfett 54°) in gröfserer Menge herzustellen und in kleinen Flaschen aufzubewahren. *Bl.*

A. v. Asbóth. Die Unterscheidung der Kuhbutter von der Margarinebutter, und eine neue Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Fettarten von einander [2]). — Verfasser bespricht die bekannten Methoden der Bestimmung von Feuchtigkeit, Caseïn und Asche in der Butter, des Schmelzpunktes, der freien Säure, der Verseifungszahl, der Hehner'schen und Reichert'schen

[1]) Bull. ass. Belg. chim. 10, Nr. 12; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1254—1255. — [2]) Chemikerzeit. 21, 312—314.

Zahl. Statt der Hehner'schen Methode, der Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren, schlägt Verfasser ein Verfahren vor, das darauf beruht, dafs die Bleisalze der wasserlöslichen Fettsäuren ebenfalls wasserlöslich sind. Er behandelt die bei der Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene, mit Essigsäure zurücktitrirte Lösung mit Bleizuckerlösung, wäscht die gefällten Bleisalze mit Wasser, prefst sie ab und bringt dieselben mit Aether angerührt in die Oelbürette, zersetzt die Bleiseifen durch verdünnte Salzsäure, schüttelt mit dem Aether, wägt den Rückstand eines aliquoten Theils der ätherischen Lösung und titrirt den eines gleich grofsen Theils mit $^1/_{10}$-Normal-Kali. Aus dem Gewichte ergiebt sich die Hehner'sche Zahl, aus der Titration und der Verseifungszahl die Reichert'sche Zahl. Verfasser behauptet weiter, dafs durch Bestimmung des Oelsäuregehaltes Fette sicher unterschieden werden können, und beschreibt seine Methode der Oelsäurebestimmung. Er stellt aus dem Fette, wie oben, die unlöslichen Bleiseifen dar, löst mittelst Aether das ölsaure Blei, zerlegt mittelst verdünnter Salzsäure und titrirt einen aliquoten Theil der ätherischen Oelsäurelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kali. Verfasser fand auf diesem Wege den Oelsäuregehalt der Kuhbutter mit nur geringen Schwankungen zu 34 Proc., der Margarinebutter zu 45 Proc., der Oleomargarine zu 42 Proc., der Schweinefette zu 57 Proc. etc. und glaubt, dafs man durch Bestimmung des Oelsäuregehaltes einer Probe Art und Quantität einer Verfälschung ermitteln kann. *Bl.*

Burford. Das Oleorefractometer [1]). — Verfasser hat das von Amagat und Jean construirte Oleorefractometer an einer grofsen Reihe von Butterproben geprüft und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs man wohl mit dem Apparate gute von schlechten Sorten trennen kann, nicht aber streng entscheiden könne, ob eine Waare verfälscht sei. Das von Jean zum Füllen des äufseren Behälters des Apparates angewandte Oel, das keine Brechung zeigt, läfst sich nach Burford durch Lardöl ersetzen. *Tr.*

E. Meifsl. Die Reichert-Meifsl'sche Butterprüfungsmethode und die Buttercontrole [2]). — Verfasser bespricht die in Folge der vielen abgeänderten Verfahrungsweisen bei der Prüfung der Butter eingetretene Unsicherheit. Als unterste Grenze der Reichert-Meifsl'schen Zahl hat sich die Zahl 26 bewährt, Butter mit der Zahl unter 24 ist verdächtig, aber nicht zu beanstanden, wenn sonstige Untersuchungen oder Nachrichten zu Gunsten derselben sprechen. Der durch Soxhlet geführte Nach-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 411. — [2]) Chem. Rundsch. 1897, S. 127.

weis, dafs durch die Art der Fütterung der Kühe die Zahl sehr erniedrigt werden kann, wird berücksichtigt, doch soll bei abnorm niedriger Reichert-Meifsl'scher Zahl der Nachweis, dafs dieselbe durch die Wirthschaftsweise der Producenten bedingt sei, diesem zugeschoben werden. Schliefslich wendet sich Verfasser gegen ein Gutachten Wollny's [1]. *Bl.*

E. Wrampelmeyer. Die Bestimmung aller flüchtigen Fettsäuren in der Butter [2]. — Durch Verfassers Methode werden die Unannehmlichkeiten der Reichert'schen bezw. Reichert-Wollny-schen Methode, nämlich, dafs nur ein Theil der flüchtigen Fettsäuren bestimmt wird, und dafs der beim Verseifen benutzte Alkohol nicht ganz entfernt werden kann, beseitigt. 5 g der filtrirten Butter werden in einem geräumigen Kolben mit 20 ccm Glycerin-Natronlauge (20 ccm 50 proc. Natronlauge und 180 ccm Glycerin) unter Umschwenken bis zur Bildung einer klaren Seife erwärmt, hierauf werden 250 ccm ausgekochtes Wasser zugefügt, einige Tropfen Lackmus und 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (20 ccm concentrirte Säure im Liter) zugesetzt, worauf im Dampfstrom destillirt wird, unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln gegen Ueberspritzen. Es werden $1^1/_2$ Liter übergetrieben und in zwei Portionen zu 1 und zu $^1/_2$ Liter aufgefangen. Nach Abfiltriren der mitdestillirten festen Fettsäuren wird von jeder der beiden Portionen die Hälfte zur Titration verwendet. Das Resultat eines Blindversuches ist abzuziehen. *Bl.*

C. B. Cochran. Die Auffindung fremder Fette in Schmalz und Butter [3]. — Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 2 ccm des geschmolzenen Fettes in 22 ccm Amylalkohol wird erkalten gelassen; aus der Höhe der ausgeschiedenen Krystallschicht lassen sich bereits Schlüsse ziehen (Schmalz 4 cm, Rindstalg 16 cm). Die Krystalle werden aus Aether umkrystallisirt und mikroskopisch geprüft. 5 Proc. Rindstalg im Schweineschmalz sind noch durch ihre Krystallausscheidung nachweisbar. Hammeltalg verhält sich wie Rindstalg. Butter und Margarine läfst sich auf obige Weise ebenfalls unterscheiden, doch sind die Krystallisationen weniger different; die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Eine Tabelle fafst die Resultate zusammen. *Bl.*

H. Bremer. Eine einfache und sichere Methode zur Butterprüfung [4]. — Verfasser verwendet ein Verfahren, das auf dem

---

[1] Oesterr. Molkereizeit. 1896, S. 159. — [2] Landw. Vers.-Stat. **49**, 215—218. — [3] Amer. Chem. Soc. J. **19**, 796—799. — [4] Milchzeit. **26**, 225—227; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1130—1131.

Princip von Köttsdorfer begründet ist. Um blinde Versuche und complicirte Rechnungen zu ersparen, werden Lösungen von bestimmter Concentration und ein für diese Concentrationen graduirter Apparat, der auf 5 g Butterfett berechnet ist, verwendet. Die Verseifungslauge enthält in 10 ccm 1,275 g KOH; die zum Zurücktitriren dienende Säure ist so eingestellt, dafs 127,5 ccm 10 ccm Lauge entsprechen. Bei 5 g Butterfett würden 1,275 g KOH der Verseifungszahl 255 entsprechen. Die auf der Säurebürette eingravirten Verseifungszahlen beginnen mit 235, da die Verseifungszahl des Butterfettes sehr selten 235 übertrifft. Von der Einstellungsmarke 0, die der Verseifungszahl 255 entsprechen würde, bis zur Verseifungszahl 235 fafst die Bürette 10 ccm, die folgenden 5 ccm von der Verseifungszahl 235 bis 225 zeigen echtes Butterfett an, die letzten 2,5 ccm von 225 bis 220 verdächtiges Butterfett. Die Eintheilung erstreckt sich bis zur Verseifungszahl 185, für gefälschte Butter von 220 bis 198, für Margarine von 198 bis 190. Das specifische Gewicht des Butter- oder Mischbutterfettes sinkt mit der Abnahme der niederen Fettsäuren. Wird deshalb Mischbutterfett oder Margarinefett mit der für 5 g Butterfett geaichten Pipette abgemessen, so mifst man nicht genau 5 g ab. Um diesen Fehler zu berichtigen, ist die Scala von 220 bis 190 entsprechend verschoben; die Bürette fafst daher von 220 bis 190 nicht 15, sondern 16,5 ccm. Zum Abmessen des Fettes und der Verseifungslauge dienen besonders präcisirte Pipetten, ebenso besondere Kölbchen zum Verseifen. Die Methode wird, wie folgt, ausgeführt. Das Fett wird durch ein Colirtuch filtrirt, in ein Becherglas gegeben, dieses fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und die Pipette nach wiederholtem Ausspülen mit Fett bis zur Marke gefüllt. In das Kölbchen bringt man nun sorgfältig den Inhalt der Pipette, ferner 10 ccm Verseifungslauge und erhitzt auf dem Wasserbade unter jeweiligem Umschütteln, bis das Fett völlig blank gelöst ist, und titrirt dann mit Säure zurück. *Tr.*

L. Drumel. Beitrag zur Butteranalyse [1]). — Bei Untersuchung von 30 Proben reiner Butter beobachtete Verfasser, dafs diese Butter sich in der Wärme entfärbte und in der Kälte das Aussehen von Schweineschmalz annahm. Margarine entfärbt sich dagegen in der Hitze nicht. Die Entfärbung der Butter erfolgt auch in solchen Fällen, in denen die Butter mit den üblichen Farbstoffen (Möhrensaft, Orleans) gefärbt ist. Nur die selten im

---

[1]) Rev. intern. falsif. **10**, 54—55; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1078.

Handel vorkommenden Margarinesorten, die aus Neutralfett hergestellt sind, theilen das Verhalten der Butter in der Hitze. Mischungen von Butter und Margarine behalten ihre Färbung, je nach dem Gehalt an Margarine, bei. *Mt.*

H. Schrott-Fiecht. Die latente Färbung der Margarine[1]). — Für die Verwendung des Sesamöles spricht, dafs dasselbe nicht gesundheitsnachtheilig ist und dafs dasselbe sich schon in so geringer Menge nachweisen läfst, wenn nur 5 Proc. Margarine der Butter beigemischt sind. Gegen die Verwendung spricht, dafs a) nicht vollkommen gereinigtes Furfurol durch die Einwirkung einer starken Schwefel- oder Salzsäure *allein* schon roth wird, b) wässeriges reines Furfurol mit etwas Salzsäure vermischt schon durch die Einwirkung des Lichtes sich röthet, c) auch das zur Färbung der Butter benutzte Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) auf Zusatz von Säure die rothe Färbung giebt. Besser als das Sesamöl ist das Phenolphtaleïn für die latente Färbung der Margarine geeignet. *Hf.*

A. Partheil. Die Kennzeichnung der Margarine mit Dimethylamidoazobenzol[2]). — Da das von Soxhlet zur Kennzeichnung der Margarine vor längerer Zeit vorgeschlagene Phenolphtaleïn sich aus gewissen Gründen nicht bewährt hat, ist vom Verfasser das Dimethylamidoazobenzol empfohlen worden. Verfasser schlägt vor, 1 g dieser in Oel gelösten Substanz auf 100 kg fertiger Margarine zu verwenden und dieses Erkennungsmittel der Rahm-Fettmischung zugleich mit der nöthigen Butterfarbe vor dem sogenannten Verbuttern zuzusetzen. Beim Verrühren einer bohnengrofsen Menge der so gekennzeichneten Margarine mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure tritt eine deutliche Rosafärbung ein. Das Gesundheitsamt will 2 g Dimethylamidoazobenzol auf 100 kg Margarine verwendet haben, während andererseits die Vereinigung deutscher Margarinefabrikanten die Menge bis auf 2 bis 5 g für 1000 kg herabdrücken möchte. Nach Versuchen des Verfassers genügt 1 g der Erkennungsmittel. Aufser Schwefelsäure zeigen auch andere Mineralsäuren diesen Farbenumschlag, nicht aber organische Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure. Beim blofsen Aufbewahren einer so gekennzeichneten Butter tritt keine Rosafärbung auf, wohl aber auch noch nach langer Zeit bei Zusatz von Schwefelsäure. Nach Versuchen von Munk ist eine so gekennzeichnete Margarine in keiner Weise schädlich. Vor dem Phenolphtaleïn hat das Dimethylamidoazo-

[1]) Milchzeitg. 26, 746. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 220.

benzol den Vorzug, sich nicht auswaschen zu lassen. Den Vorschlag von Bremer, der Margarine 5 Proc. Sesamöl zuzusetzen und dieses dann mit alkoholischer Furfurolschwefelsäure nachzuweisen, hält Verfasser, wenigstens nicht für den Haushalt, praktisch. *Tr.*

H. Bremer. Zur Erkennung der Margarine [1]). — Verschiedene Vorschläge sind schon gemacht worden, die zur Margarinekennzeichnung dienen sollen, so hat man Phenolphtaleïn sowie Dimethylamidoazobenzol empfohlen. Verfasser schlägt einen Zusatz von 5 Proc. Sesamöl zur Margarine und allen Kunstspeisefetten vor und empfiehlt zum Nachweis des Sesamöles die Baudouin'sche Reaction, die er jedoch in anderer Weise, als sonst üblich, anstellt, da die in der Margarine enthaltenen Eiweifskörper mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure auch eine Rothfärbung bedingen. Das von Bremer angewandte Reagens besteht aus einer unter Kühlung bereiteten Mischung von je 50 ccm reinen Alkohols und reiner concentrirter Schwefelsäure, der nach dem Abkühlen zehn Tropfen Furfurol zugefügt werden. Wird sesamölhaltige Margarine mit einem Tropfen dieses Reagens berührt, so entsteht nach ein bis zwei Minuten eine kirschrothe Färbung. Diese Färbung soll von der Einwirkung des Furfurols auf einen alkoholhaltigen Harzbestandtheil des Sesamöles herrühren. Eiweifskörper und reine Butter sollen mit genanntem Reagens keine Rothfärbung geben. Bei der Baudouin'schen Reaction wird durch Einwirkung der Säure auf Zucker auch zunächst Furfurol gebildet. *Tr.*

P. Soltsien. Weitere Bemerkungen zum Nachweise von Sesamöl in Margarine und Butter [2]). — Bezugnehmend auf eine Mittheilung von Raumer, wonach auch eine mit Curcuma gefärbte Butter mit Salzsäure eine Rothfärbung giebt, die zu Täuschungen veranlassen könnte, theilt Verfasser mit, dafs, wenn man mit Curcuma gefärbtes und geschmolzenes Fett mit einer Salzsäure (1,125) schüttelt, wie zum Ausschütteln vorgeschrieben ist, keine Färbung eintritt, während allerdings Salzsäure (1,19) roth gefärbt wird. Diese Rothfärbung der Salzsäure verschwindet jedoch bald wieder, während die Rothfärbung, die vom Sesamöl herrührt, auch noch beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt. Mit Zinnchlorür giebt ein mit Curcuma gefärbtes Fett schon bei gelinder Temperatur eine carmoisinrothe Färbung. Sesamöl erzeugt mit Zinnchlorür eine gleiche Färbung jodoch erst beim Er-

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 169. — [2]) Pharm. Zeitg. 42, 846.

hitzen im siedenden Wasserbade, die abgeschiedene Zinnlösung bleibt tagelang gefärbt, die durch Curcuma hervorgerufene Färbung hingegen verschwindet sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch beim Erwärmen mit siedendem Wasser. In zweifelhaften Fällen wird es daher rathsam sein, auf die Anwesenheit von Curcumafarbstoff mit Alkalien oder mit Borsäure zu prüfen. *Tr.*

P. Soltsien. Zur Prüfung der Margarine auf den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl [1]). — Die Erwärmungstemperatur darf nicht überschritten werden, weil sich zu heifse Salzsäure beim Schütteln mit dem Fettgemische bräunt. Ferner entzieht Salzsäure der Margarine denjenigen Bestandtheil, auf dessen Nachweis im Sesamöl sich die hinterher auszuführende Reaction mit Furfurol gründet, und zwar geschieht dieses um so vollständiger, je öfter die Säure angewendet wird. Beim Schütteln von Sesamöl mit zucker- oder furfurolhaltiger Salzsäure färbt sich nicht das Oel, sondern die Säure roth. Wenn durch diese Umstände die Prüfung des ausgeschüttelten Fettes kein genügend sicheres Resultat giebt, so empfiehlt sich eine Prüfung mit Zinnchlorür. Gleiche Raumtheile des filtrirten heifsen Fettes und der Zinnchlorürlösung werden in einem Reagensglase einmal stark durchgeschüttelt; darauf wird das Glas so lange in siedendes Wasser gesenkt, bis sich die Zinnchlorürlösung oben abgeschieden hat. Der Vortheil liegt neben der schnellen Ausführbarkeit der Methode darin, dafs durch die Zinnchlorürlösung vielleicht vorhandene, Salzsäure röthende zugesetzte Farbstoffe (Methylorange, Tropanolin) entfärbt werden, somit nicht mehr störend wirken können. *Hf.*

V. Villavecchia und G. Fabris. Ueber einige Substanzen im Sesamöl und ihre Beziehung zu der charakteristischen Farbenreaction dieses Oeles [2]). — Die Vermuthung, dafs die Veranlassung der Baudouin'schen Reaction des *Sesamöles* das Furfurol sei, hat sich bestätigt. Zum Nachweis des Sesamöles verwendet man eine 1 proc. Lösung von Furfurol in 95 proc. Weingeist und Salzsäure; nur Sesamöl giebt die Reaction. Es wurden folgende Substanzen aus dem Sesamöle abgeschieden: 1. *Sesamin*, $(C_{11}H_{12}O_3)_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, giebt die Furfurolreaction nicht, 2. ein höherer Alkohol, $C_{25}H_{44}O + H_2O$, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, giebt auch nicht die Furfurolreaction, 3. ein dickes, geruchloses Oel; dieses ist der Träger der Furfurolreaction. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 494—495. — [2]) Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 13—26; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 772—773.

A. Forster und R. Riechelmann. Zur Vorprüfung von Käse [1]. — Aus einer dünnen Scheibe des Käses werden durch Parallelschnitte streichhölzchenstarke Stücke geschnitten und etwa 3 bis 5 g derselben in den unteren weiten Theil eines Gerberschen beiderseits offenen Butyrometers gebracht. Nach dem Verschliefsen der unteren Oeffnung des Butyrometers mit einem Kautschukpfropfen läfst man ca. 6,5 ccm kochend heifses destillirtes Wasser einfliefsen, schüttelt, läfst dann 6,5 ccm Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 spec. Gew. zufliefsen und schüttelt bis zur Auflösung des Käses; der Käse löst sich um so schneller, je feiner er zerschnitten und je geringer die angewandte Menge ist. Hierauf stellt man das Butyrometer hin, füllt mit heifsem destillirtem Wasser bis zum oberen Ende des graduirten oberen Theiles des Butyrometers und überläfst, ohne umzuschütteln, das Butyrometer der Ruhe. In kürzester Zeit scheidet sich an der Oberfläche des aufgefüllten Wassers meist so viel Fett ab, dafs man einen Tropfen desselben zur Prüfung im Refractometer abheben kann. Will man den Procefs des Aufsteigens der Fettkügelchen beschleunigen, so schüttelt man nach dem Auffüllen mit Wasser sofort um, setzt den oberen Stopfen auf und centrifugirt. *Hf.*

von Raumer. Zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinkäsen [2]. — Das durch directe Extraction der Käse gewonnene Fett ist zum Nachweis von Margarine unbrauchbar, da es besonders bei stark gereiften Käsen sehr bedeutende Mengen freier, durch die Zersetzung der Käsesubstanz entstandener Fettsäuren enthält. Verfasser verreibt den Käse (40 g) mit Wasser, setzt zu der dünnen Emulsion 25 ccm Kupfervitriollösung und filtrirt den entstehenden Niederschlag. Derselbe wird nach dem Auswaschen mit Petroläther extrahirt, und das Fett durch Verdampfen eines aliquoten Theils der Petrolätherlösung gewonnen. Dieses Fett verhält sich bei der Prüfung nach Reichert-Meifsl ganz wie reines Butterfett, und hat auch nicht den intensiven Geruch des direct extrahirten. Verfasser untersuchte ferner das aus dem Filtrate vom Kupferniederschlag gewonnene Fett; dasselbe enthält Fettsäuren, die eine hohe Reichert-Meifsl'sche Zahl geben, so dafs bei directer Extraction eine viel zu hohe Zahl gefunden werden mufs. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 159—161. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 77—82.

Rudolf Hefelmann. Schneller Nachweis von Margarine im Käse [1]. — 20 bis 50 g, wenn weich, unter Sandzusatz zerriebener Käse werden in Proberöhrchen (20 cm Länge, 2,5 cm Weite), die ganz ins kochende Wasserbad tauchen, mit 20 bis 25 ccm concentrirter Salzsäure erhitzt. Ueber der braunen oder violetten Caseïnlösung schwimmt nach einer halben Stunde das Fett, von dem nach klarem Absitzen mittelst eines Röhrchens Proben gezogen werden, die im Butterrefractometer geprüft werden. Eine nähere Untersuchung des Fettes wird erst nöthig, wenn die Refractometerzahlen um mehr als 3,5 über der Verdachtsgrenze liegen. Bei sehr mageren Käsen scheidet sich das Fett zuweilen nicht klar ab, dann mufs durch Zusatz von Petroläther nachgeholfen werden. Doch ist diese kaum nothwendig, da sehr magere Margarinkäse im Handel nicht vorkommen. Fette, die sehr niedrige Refractionen zeigen (in Folge Gehaltes an niederen Fettsäuren, von der Zersetzung des Caseïns herrührend), geben nach dem Entsäuern normale Zahlen. *Bl.*

H. Bremer. Ueber den Nachweis von Margarine im Käse [2]. — Die Abscheidung des Fettes aus dem Käse geschah auf verschiedenen Wegen, durch Extraction mit Aether, nach Henzold mit 5 proc. Kalilauge, nach v. Raumer durch Ausfällung mit Kupfersulfat, durch Ausschmelzen bei 80°, durch Ausschütteln mit Wasser und mit angesäuertem Wasser. Im ersten Falle gehen fremde Bestandtheile mit in Lösung, die das Resultat beeinflussen. Ausschütteln mit Lauge giebt häufig Emulsionen, aufserdem gehen die freien Fettsäuren vollständig und Neutralfett theilweise verloren. Auch nach v. Raumer geht von den freien Säuren viel verloren. Ausschmelzen bewährte sich bei Fettkäsen gut. Ausschütteln mit Wasser oder angesäuertem Wasser gab stets gute Resultate. Die Anwendung der Centrifuge ist vortheilhaft. Die verschiedenen Abscheidungsmethoden beeinflussen die Zusammensetzung des abgeschiedenen Fettes, bei frischem Käse wenig, wohl aber bei reifem. Bestimmt wurde Refraction, Säuregrad, Verseifungszahl, Reichert-Meifsl'sche Zahl, Jodzahl und Fettmenge auf 100 g Käse. Für die Erkennung der Margarine schlägt Verfasser, da Margarine fast ausnahmslos aus Rindstalg und Pflanzenölen hergestellt wird, die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren vor, welche bei Butter 95 nicht überschreitet, bei Margarine ca. 110 beträgt. *Bl.*

---

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 117—120; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1002. — [2] Forschungsber. über Lebensm. 4, 51—53; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 886—887.

Henry Bailey. The determination of unsaponifiable oil in greases with a lime base [1]). — Man kocht 10 g der Probe mit überschüssiger verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Kalkseife, filtrirt durch ein dichtes, vorher mit Wasser angefeuchtetes Filter und wäscht die auf dem Filter bleibende ölige Schicht bis zur Entfernung der letzten Spuren von Salzsäure mit heiſsem Wasser. Darauf durchstöſst man das Filter, spült mit wenig Wasser in ein Becherglas, verseift mit 2 g Kaliumhydrat und wenig Alkohol, versetzt nach dem Verdampfen des letzteren mit 100 ccm Wasser und erwärmt bis zum Klarwerden der Flüssigkeit. Dann werden die unverseifbaren Stoffe im Scheidetrichter mit Aether oder Petroläther extrahirt, die ätherische Schicht wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit heiſsem Wasser gewaschen, der Aether verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. *Mt.*

John Landin. Bestimmung eines Harzgehaltes in Fetten und Seifen [2]). — P. Cornette hat im Vorjahr ein Verfahren [3]) zur Trennung der Harz- und Fettsäuren angegeben, dessen Basis, die Löslichkeit des harzsauren Natrons in gesättigter Kochsalzlösung, aber nach Verfasser nicht stichhaltig ist. Hingegen beschreibt Verfasser die folgende Modification des Twitchell-Wilson'schen Verfahrens [4]) als zuverlässig. 2 bis 3 g des Gemisches von Harzsäuren und Fettsäuren (z. B. aus Seifen durch Salzsäure abgeschiedene Säuren) werden in 25 bis 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Fettsäuren werden vollständig esterificirt und scheiden sich ab, die Harzsäuren bleiben unverändert. Nach einiger Zeit wird mit 100 bis 125 ccm heiſsem Wasser versetzt und im Scheidetrichter mit 50 bis 75 ccm Petroläther behandelt. Die Petrolätherlösung wird mit einer Lösung von 0,5 g Aetzkali in 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser geschüttelt, bis das Harz verseift ist. Die erhaltene wässerige Seifenlösung wird mit Salzsäure zerlegt und die Harzsäure gewogen. *Bl.*

Gr. Klopine. Dosage du phénol dans les savons [5]). — 10 g Seife werden zerschnitten in einen $^1/_2$-Literkolben gefüllt, dazu einige Stücke Bimsstein und 200 ccm Schwefelsäure (5 : 100) gegeben und dieses Gemisch im Dampfstrom destillirt. 100 ccm des Destillates werden filtrirt zur Entfernung von mit übergegangenen Fetten; das Filter wird ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht

[1]) Chem. News 76, 174. — [2]) Chemikerzeit. 21, 25. — [3]) JB. f. 1896, S. 2227. — [4]) JB. f. 1891, S. 2525. — [5]) J. Pharm. Chim. 6, 165—166.

mehr sauer reagirt; darauf wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, bis die von der ätherischen Lösung getrennte wässerige Lösung mit einem Tropfen alkoholischer Eisenchlorürlösung keine Violettfärbung mehr giebt. Der Aether wird verdunstet und das zurückbleibende Phenol gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. *Hf.*

G. Frerichs. Zur Prüfung der Sapo medicat. nach dem D. A. B.[1]). — Verfasser fand, dafs eine Probe von Sapo medic., die vollkommen den Anforderungen des D. A. B. entsprach, besonders die Probe auf freies Alkali mit Phenolphtaleïn sehr gut aushielt, mit kohlensaurem Salz verunreinigt war. Die Kohlensäure wurde durch Erwärmen der Seife mit Schwefelsäure ausgetrieben und mittelst Barytwasser nachgewiesen. Gegen Lackmus zeigte die Seife eine stark alkalische Reaction. Vermuthlich hat die Seife ursprünglich freies Alkali enthalten und ist dieses durch das Trocknen und Pulvern an der Luft in kohlensaures Salz verwandelt worden. Es entspricht daher die vom D. A. B. vorgeschriebene Prüfung nicht den berechtigten Anforderungen. *Tr.*

R. Moreschini. Beitrag zur Kenntnifs der Seifenanalysen[2]). — Verfasser hat in einigen Seifen von bekannter Darstellungsweise die Fettsäuren, die flüchtigen Fettsäuren, die Säurezahl und die Jodzahl bestimmt. In Harzsäuren enthaltenden Seifen müssen die Harzsäuren vor der Bestimmung der Jodzahl bestimmt und entfernt werden. Die Harzsäuren werden nach Gladding's Methode oder nach derjenigen vor Twitchell bestimmt, entfernt werden sie nach der zuletzt genannten Methode. *Tr.*

Wm. Waltke u. Cie. Bestimmung von freiem Aetzalkali und Alkalicarbonat in Seifen mit und ohne Anwendung von Alkohol[3]). — Beim Trocknen der Seifen bei 110° bis zum constanten Gewicht absorbirt die Seife so viel Kohlensäure, dafs der gröfste Theil des darin enthaltenen Aetznatrons in Carbonat verwandelt wird; deshalb ist dieses Trocknen zu verwerfen. Zur Bestimmung des freien Aetznatrons werden 5 g frischer Seife in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 75 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, wobei der Kolben mit einem Kork verschlossen ist, der eine mit Natronkalk gefüllte Röhre trägt. Man filtrirt in einem Dampftrockenschrank möglichst schnell ab, wäscht mit heifsem Alkohol aus und titrirt bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$-Schwefel-

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 177. — [2]) Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 107—108; Ref.: Chem. Centr. 68 II, 992. — [3]) Chemikerzeit. 21, 137.

säure das freie Aetznatron. Den Filterrückstand behandelt man mit Wasser und titrirt in dem Filtrat nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure das kohlensaure Natron. Zur Bestimmung des freien Aetznatrons kann man auch in folgender Weise verfahren: 5 g Seife werden in einem geräumigen Kolben in etwa 250 ccm heifsem Wasser gelöst; der Kolben ist mit einer mit Natronkalk gefüllten Kugelröhre zu versehen. Alsdann giefst man die Seifenlösung allmählich unter ständigem Umrühren in ca. 100 ccm einer 5 proc. Chlorbaryumlösung; darauf wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und in dem Filtrat nach Zusatz von Phenolphtaleïn das freie Aetznatron mit $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure titrirt. Zur Bestimmung des kohlensauren Alkalis bringt man 5 g Seife mit 15 bis 20 ccm Wasser auf dem Sandbade in Lösung, läfst über dieselbe einen constanten Kohlensäurestrom streichen und trocknet unter fortwährendem Umrühren so lange, bis beinahe alles Wasser entwichen ist; dann trocknet man bei 110° bis zum constanten Gewichte und erhält so den Wassergehalt der Seife. In einem aliquoten Theile wird die Kohlensäure bestimmt, woraus sich die Summe des kohlensauren und freien Aetzalkalis (letzteres auch als Carbonat) berechnet. *Hf.*

Hurst. Analyse des savons [1]). — 5 g Seife werden zur Feststellung des Wassergehaltes bei 100° getrocknet. Der Trockenrückstand wird mit Petroläther extrahirt und darauf der Extractionsrückstand mit Alkohol behandelt. In der alkoholischen Lösung titrirt man mit Normal-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn das freie Alkali; sodann verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol und titrirt nun unter Zusatz von Methylorange das gebundene Alkali mit Normal-Schwefelsäure. Durch Zusatz von überschüssiger Säure und Kochen scheidet man die Fettsäuren ab; in der Lösung befindet sich das Glycerin, welches in der Weise gewonnen wird, dafs man nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und den alkoholischen Auszug nach dem Verjagen des Alkohols bestimmt. Die Fettsäuren werden getrocknet und gewogen. Die eine Hälfte des Rückstandes wird in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Natronlauge titrirt und aus der verbrauchten Menge der letzteren das Molekulargewicht der Fettsäuren berechnet. In der zweiten Hälfte

---

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 134.

bestimmt man das Harz nach Gladding, indem man in Aether löst, mit Silbernitrat fällt und den Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt. Der anfänglich in Alkohol unlösliche Rückstand enthält Natrium- bezw. Kaliumcarbonat, -chlorid, -sulfat und Silicat, sonstige Mineralstoffe und Stärke. In der wässerigen Lösung bestimmt man die Carbonate, Chloride und Sulfate, in der salzsauren Lösung die Silicate; die Stärke ermittelt man durch Fehling'sche Lösung. *Hf.*

Cavalli. Ueber den Nachweis der Verfälschung des Olivenöls mit Sesamöl [1]). — Verfasser schlägt an Stelle der von Baudouin angegebenen und von Carlinfanti modificirten Reaction die nachfolgende vor. 6 ccm des zu prüfenden Oeles werden im Reagensglase mit einer Mischung von 3,5 ccm HCl und 2,5 ccm HNO_3 geschüttelt, so dafs keine Emulsion eintritt. Reines Sesamöl zeigt erst eine Blaufärbung, die in Grün und schliefslich in Roth übergeht. Diese Rothfärbung tritt auch mehr oder minder stark bei Gemengen von Olivenöl mit Sesamöl ein, zum mindesten sieht man, wo die beiden Flüssigkeiten sich berühren, einen rothen Ring. Die Färbung verschwindet rasch. *Tr.*

Dupont und Charabot [2]). Den *Schwefelgehalt in Olivenöl* haben Verfasser dadurch nachgewiesen, dafs sie eine Probe des Oeles, dessen Herkunft unzweifelhaft war, mit Wasserdampf destillirten. Das übergegangene Oel wurde mit Aether extrahirt und gab das ätherische Extract nach Abdunsten des Aethers einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch zeigte. Dieses Product wurde mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt und lieferte schliefslich mit Chlorbaryum einen Niederschlag von Baryumsulfat. *Tr.*

F. Canzoneri. Alcune osservazioni sugli olii di oliva delle Puglie [3]). — Frisches Puglieser *Olivenöl* schmeckt oft bitter und kratzend, wie altes, ranziges Oel, dieser Uebelstand verschwindet mit der Zeit. Aus solchem schlecht schmeckenden Oele wurden abgeschieden: *Camphene*, *Eugenol*, *Catechin*, *Pyrocatechin*, *Gallussäure*, *Tannin* und eine neue Substanz, die durch Ammoniak roth, durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Der gröfsere Theil der untersuchten Oele gab mit dem Reagens von Baudouin (Furfurol, Zucker und Salzsäure) die für Sesamöl charakteristische Reaction, ein Theil der Oele gab sie nicht. Auch altes Sesamöl gab mit

[1]) Giorn. Farm. Chim. 46, 57—58; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 521. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 341. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 1—5.

diesem Reagens nicht die sonst für Sesamöl als charakteristisch geltende Reaction. *Ld.*

A. Schöttler. Ueber Haselnufsöl[1]). — Das zur Untersuchung dienende Oel wurde durch Auspressen der Haselnüsse ohne Anwendung von Wärme unter einem Drucke von 75 Atm. gewonnen und betrug die Ausbeute an Oel 50 bis 55 Proc. Es besitzt eine goldgelbe Farbe, milden Geruch, das spec. Gew. 0,916 bei 15°; die Jodzahl wurde zu 87, die Verseifungszahl zu 187, die Hehner'sche Zahl zu 95,5 und die Reichert-Meifsl'sche Zahl zu 0,99 ermittelt. Bei der Elaidinprobe liefert es eine feste weifse Masse. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 19 bis 20°, der Brechungsindex beträgt 1,46878. Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Oeles wurde es mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es ergab sich, dafs das Haselnufsöl zum gröfsten Theile aus den Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure besteht, letztgenannte Säure ist jedoch nur in sehr geringer Menge vorhanden. *Tr.*

Emil K. Blümml. Japanisches Holzöl[2]). Dieses in China und Japan durch Auspressen der Samen von *Aleurites cordata* gewonnene Oel wird als Lack und zu Beleuchtungszwecken verwendet. Die Analyse desselben gab folgende Werthe: Dichte bei 15,5° 0,8385, Erstarrungspunkt um —17°, Hübl's Jodzahl 165,7, Verseifungszahl 194, unlösliche Fettsäuren 96,4 Proc., unverseifbarer Antheil 0,44 Proc., Reaction der specifischen Temperatur 372, freie Fettsäuren 3,84 Proc. *Ld.*

B. A. van Ketel u. A. C. Antusch. Ueber die Jodzahl des Leinkuchenfettes[3]). — Verfasser wenden sich gegen eine Kritik Mastbaum's[4]) seiner schon im Vorjahre in derselben Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung. *Bl.*

Walther Lippert. Zur Untersuchung von Leinöl[5]). — Die Mittheilung ist wesentlich polemischen Inhalts. *Bl.*

H. Amsel. Zur Untersuchung von Leinöl [Berichtigung][6]). — Betrifft vorstehende Kritik Lippert's[7]). *Bl.*

Ferdinand Ulzer und Rudolf Defris. Ueber das Verhalten der Schellackharzsäuren bei der Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren nach Gladding und nach Twitchell[8]). — Die Schellackharzsäuren verhalten sich anders als die Fichtenharzsäuren. Die Silbersalze der ersteren sind in Aether fast unlöslich,

[1]) Apoth.-Zeitg. 11, 533—534. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. 12, 419. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 210. — [4]) Dieser JB., S. 2226. — [5]) Daselbst, S. 2232. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 306—307. — [7]) Daselbst, S. 369. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 24—27.

im Gegensatz zu den der letzteren. Die Untersuchung der Harzsäuren nach Gladding ergab in einer Schellackprobe, die fast vollständig verseifbar war, nur 13,76 Proc. Harzsäuren, so daſs sich also die Schellackharzsäuren bei der Trennung nach Gladding's Methode den Fettsäuren ähnlich verhalten. Bei dem Twitchell'schen Veresterungsverfahren zeigte sich ebenfalls ein den Fettsäuren ähnliches Verhalten der Schellackharzsäuren, insofern als sie theilweise verestert werden. Verfasser untersuchten auch die Harzsäuren von Angola- und Cowrie-Copal, die nach Gladding nicht quantitativ untersucht werden konnten, und nach Twitchell geprüft ca. 86 Proc. Harzsäure ergaben. *Bl.*

H. Amsel. Ueber feste und flüssige Siccative [1]). — Nach einer Auseinandersetzung mit Weger [2]) kommt Verfasser auf die Benennung der Firnisse und schlägt neuerdings die Bezeichnung ungekochten Firniſs für den durch Erhitzen von Leinöl mit harzsauren Metalloxyden bereiteten und gekochten Firniſs, für den durch Kochen von Leinöl und Metalloxyden hergestellten vor. Entgegen Weger hält Verfasser die Untersuchung auf ungebundenes Harz für nöthig, sowohl wegen des Preisunterschiedes der Präparate, die kein freies Harz enthalten, von den harzhaltigen, als auch wegen der vermuthlichen geringeren Trockenfähigkeit der letzteren. Durch Fällung der verseiften Harze mit Metallsalzlösungen können fast chemisch reine Trockensubstanzen gewonnen werden. Wenn daher neben Bleisiccativen, die 28 Proc. Bleioxyd enthalten, auch solche mit nur 11 Proc. Bleioxyd im Handel vorkommen, gewinnt der Verdacht einer Verfälschung mit Harz Berechtigung. Verfasser bestimmte bei einer groſsen Zahl trockener Firnisse: 1. In Chloroform lösliche, 2. Alkohol lösliches, 3. gebundene und nicht gebundene Metalloxyde, 4. die Säurezahl, 5. die Verseifungszahl, 6. die Ammoniakreaction, 7. Feuchtigkeit. Die Ammoniakreaction giebt keinen sicheren Anhaltspunkt, da auch harzfreie Siccative Harzsäuren an Ammoniak abgeben. Durch Lösen der untersuchten Siccative in Terpentinöl, bis nichts mehr aufgenommen wurde und Bestimmung der Säurezahl in dem gewonnenen flüssigen Siccativ, läſst sich entscheiden, ob harzsaure oder ölsaure Metalloxyde vorliegen. Durch Erhitzen auf 150° wird in den flüssigen Siccativen das Terpentinöl bestimmt. In Bezug auf sehr viele Einzelheiten der Abhandlung muſs auf das Original verwiesen werden. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 303—306 u. 344—347. — [2]) Vgl. JB. f. 1896, S. 829.

D. Holde. Die Jodzahl der Cacaobutter[1]. — Eine kurze Bemerkung zu den Arbeiten von Strahl und Filsinger. *Bl.*

F. Filsinger. Zur Jodzahl der Cacaobutter[2]. — Die Bemerkung von Karl Dieterich, dafs der Hinweis des Verfassers auf die durch Abspaltung freier Fettsäuren bedingte Erhöhung der Jodzahl der Cacaobutter wohl theoretisch richtig, aber praktisch nicht zutreffend sei, ist hinfällig, weil Dieterich nicht von einwandfreiem Material ausgegangen ist und auch eine Prüfung vor und nach der Entsäuerung unterlassen hat. *Hf.*

F. Filsinger. Die chemische Untersuchung der Cacaobutter[3]. — Neben der Prüfung auf Geruch und Geschmack sind zu bestimmen: die Jodzahl, die Verseifungszahl, die Säurezahl, der Schmelzpunkt, ferner sind eventuell vorzunehmen: eine refractometrische Prüfung, die Aether- und Aether-Alkoholproben von Björklund und Filsinger. Am wichtigsten ist die Jodzahl, welche zwischen 33,4 (Majola Guajaquil) und 37,5 (Samana) schwankt; schon geringe Zusätze von Cocosfett drücken dieselbe herab, während alle Talgfabrikate, sowie Sesamöl dieselbe erhöhen. Die Verseifungszahl (195) giebt nur über einen Zusatz von Cocosfett Aufschlufs. Die Säurezahl kann bis 40 bis 50° Burstyn steigen und beeinflufst in gleicher Weise die Jodzahl. Zur Schmelzpunktbestimmung bedient man sich zweckmäfsig der offenen Capillaren, eingetaucht in Wasser, und nimmt den Augenblick des Auftriebes von Fettsäulchen als den Schmelzpunkt; die gefüllten Röhrchen müssen wenigstens acht bis zehn Tage gelegen haben, um den wahren Schmelzpunkt erkennen zu lassen; ein unternormaler Schmelzpunkt ist nach weiteren drei bis vier Tagen zu controliren. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 32,0 und 33,6°. Die refractometrischen Untersuchungen haben bisher die Zahl 50 bei 35° C. ergeben. *Hf.*

R. Heise. Untersuchung des Fettes von Garcinia indica Choisy [sogen. Kokumbutter][4]. Genannte, zur Familie der Guttiferen gehörende Pflanze liefert ein Fett von gelblichweifser Farbe, brüchiger Beschaffenheit, das in Aether, Petroläther, Chloroform löslich ist und in Alkohol nur zum Theil sich löst. Das Fett schmilzt bei 41 bis 42°, schnell zum Erstarren gebrachtes Fett bei 32 bis 33°. Bei Zimmerwärme langsam zum Erstarren gebrachtes flüssiges Fett besafs einen Schmelzpunkt von 35 bis 36°, nach

[1] Zeitschr. anal. Chem. 36, 163—164. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 212. — [3] Daselbst, S. 34—36. — [4] Arb. Kais. Ges.-A. 13, 302—306; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 565.

längerer Aufbewahrung schmolz es bei 40°. Das specifische Gewicht beträgt $D_{15}^{40} = 0,8952$. Der Brechungsindex ist $n_D = 1,4628$ bei 25°, Verseifungszahl 191,3, Säurezahl 21,1, mittleres Molekulargewicht 282,0, flüchtige Fettsäuren 1,54, Hehner'sche Zahl 95,59 Proc., Aetherzahl 170,2, Neutralfett 89,5 Proc., Jodaddition 33,14, freie Säuren 10,5 Proc., flüchtige Säuren 0,57 Proc., Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäure 60 bis 61°, Erstarrungspunkt 59,4°. Das Fett besteht im Wesentlichen aus Oleodistearin neben etwas ranziger ungesättigter Säure. *Tr.*

G. De Negri und G. Sburlati. Ueber den chinesischen Pflanzentalg[1]. — Die den *Pflanzentalg* erzeugenden Pflanzen werden *Talgbäume* genannt, sie gehören zu verschiedenen botanischen Arten und Familien, unter ihnen hat der chinesische *Jaricon* genannte Baum die gröfste Bedeutung, sein botanischer Name ist *Croton sebiferum.* Der chinesische Talg ist eine Mischung des Fettes der Samen von diesem Baum mit dem Fette aus verschiedenen Arten von *Jatropha.* Es wurden zehn Proben von chinesischem Talg untersucht, sie waren weifs, fest, nur einige hatten einen Stich ins Grünliche, sie reagirten sauer, lösten sich in warmem absolutem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Das specifische Gewicht schwankte zwischen 0,9182 und 0,9217 und die Menge der aus 10 g Talg gewonnenen Fettsäuren zwischen 8,2 und 8,7 g. Es wurden ferner gefunden: der Schmelzpunkt zwischen 36,5 und 44,1°, der Gefrierpunkt zwischen 27,2 und 31,1°, der Schmelzpunkt der Fettsäuren zwischen 56,9 und 53°, der Gefrierpunkt der Fettsäuren zwischen 45,2 und 47,9°, die Verseifungszahl zwischen 198,5 und 202,2, die Verseifungszahl der Fettsäuren zwischen 202 und 209,5, die Jodzahl zwischen 28,5 und 37,74, die Jodzahl der Fettsäuren zwischen 30,31 und 39,5. Auch das Verhalten zu den verschiedenen Reagentien wurde geprüft. *Ld.*

S. Weinwurm. Ueber die Untersuchung von Bienenwachs[2]. — Die Grundlage für die Wachsuntersuchung, die Verseifung nach der Hübl'schen Methode, ist nach Verfasser gar nicht schwierig. Eine vollständige Verseifung des Wachses erzielt Verfasser, indem er den Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abtreibt. Die Modification von Benedict und Mangold bietet gegenüber der Hübl'schen Methode keine Vortheile. Ueber abnorm hohe Säurezahlen finden sich auch bei echten Wachsen Literaturangaben, Verfasser konnte einmal bei einer vertrauens-

[1]) Chemikerzeit. 21, 5—6. — [2]) Daselbst, S. 519—520.

würdigen Probe die abnorm niedere Säurezahl 17,8 constatiren; das Wachs hätte nach den bisherigen Erfahrungen als verfälscht gelten müssen. Weiter werden die Schwierigkeiten besprochen, Verfälschungen mit geringen Mengen von Wachscompositionen, die normale Hübl'sche Werthe liefern, auf die Spur zu kommen. Nur die Buisine'sche Methode, und zwar nur dann, wenn sowohl die Kohlenwasserstoffe, als auch der entwickelte Wasserstoff bestimmt wird, könnte in solchen Fällen Aufschlufs geben. Für die Prüfung auf Paraffin und Ceresin hat Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die 2 bis 3 Proc. nachzuweisen gestattet. Die unverseifbaren Bestandtheile des Bienenwachses werden nämlich durch eine heifse wässerige Glycerinlösung, die Zusätze von Paraffin und Ceresin nicht zu lösen vermag, in Lösung gehalten. 5 g Wachs werden unter Verdampfen des Alkohols verseift, dann werden 20 g Glycerin zugefügt, die Flüssigkeit wird bis zur vollständigen Lösung im Wasserbade erhitzt, mit 100 ccm kochendem Wasser versetzt, wobei reines Wachs eine durchsichtige bis durchscheinende Lösung giebt, durch die man gewöhnliche Druckschrift lesen kann. Bei 5 Proc. Ceresin oder Paraffin ist letzteres nicht der Fall. Bei geringerem Gehalte kann man durch Zusatz von Ceresin vor der Verseifung den Gehalt erhöhen, und so auch indirect bis zu 3 Proc. herab nachweisen. *Bl.*

Rob. Henriques. Ueber die Untersuchung von Bienenwachs [1]). — Weinwurm's oben besprochenes Verfahren wird so vereinfacht, dafs dasselbe in zehn Minuten Aufschlufs über Ceresin- oder Paraffinzusatz giebt. Ein erbsengrofses Stück Wachs wird im Reagensglas nach Leffmann-Beam mit 5 ccm alkalischer Glycerinlösung (25 ccm Aetznatron von 40° Bé. + 125 ccm Glycerin) übergossen und drei bis vier Minuten gekocht. Die anfangs klare Lösung trübt sich, Wasserdampf entweicht, plötzlich sammelt sich eine Oelschicht, die untere Flüssigkeit wird klar, und Glycerin beginnt zu destilliren. Man unterbricht das Erhitzen, giefst in ein zweites Proberohr, verdünnt mit gleichem Volumen heifsen Wassers, kocht auf und läfst erkalten. Die entstehende Gallerte ist bei reinem Wachs klar, oder nur sehr wenig getrübt, bei Gegenwart von mindestens 5 Proc. fremden Kohlenwasserstoffen ganz undurchsichtig. Bei 3 Proc. ist die Probe unsicher, man setzt dann, nach Weinwurm, weitere 3 Proc. zu und prüft wieder. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 274—276; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 647—648.

Woy. Zur Untersuchung des Bienenwachses [1]). — Zur Vermeidung des Eingehülltwerdens der verseifbaren Antheile durch die unverseifbaren empfiehlt Verfasser lebhafte Bewegung der Flüssigkeit. Er erhitzt den Kolben ohne Schutz und schaltet vor den Rückflufskühler einen Müller'schen Extractor, um die Condensation gleichmäfsig zu machen (? d. Ref.). Die Verseifung ist in einer halben Stunde beendet. *Bl.*

B. Niederstadt. Zur Prüfung von Bienenwachs [2]). — Verfasser hält die Angaben, welche das D. A. B. zur Prüfung von Cera flava vorschreibt, nicht für genügend und verlangt, dafs man neben dem specifischen Gewichte und dem Schmelzpunkte die von Hübl ermittelten Säure-Aether-Verseifungs- und Verhältnifszahlen berücksichtigt. Für reines Wachs ist die Säurezahl ca. 20, die Aetherzahl 75 und die Verhältnifszahl 3,75. Diese Zahlen sind selbstredend nur Durchschnittszahlen, die durch Verunreinigungen des Wachses mehr oder weniger sich ändern. Nach Niederstadt kommen Abweichungen vor: Säurezahl 19,5 bis 23,5, Aetherzahl 73 bis 84, bei Verfälschungen mit Paraffin und Ceresin: Säurezahl 9, Aetherzahl 30,1, Verseifungszahl 40,1, Verhältnifszahl 3,45, spec. Gew. 0,952, Schmelzp. 52,5°, bei Verfälschung mit Stearin ergab sich die Säurezahl zu 30,99, Aetherzahl 63,40, Verseifungszahl 94,39, Verhältnifszahl 2,05, spec. Gew. 0,9385, Schmelzp. 65°. Talg als Verfälschung giebt sich beim Erhitzen schon durch den unangenehmen Geruch zu erkennen, die Säurezahl ist 10, die Aetherzahl 185. *Tr.*

R. Glode Guyer. The jodine value of beeswax [3]). — Bei der Untersuchung mehrerer Sorten von gemeinem, gelbem *Bienenwachs* wurde die *Jodzahl* im Mittel zu 8,9 gefunden. Ueber 9 beträgt die Jodzahl bei echtem Wachs nicht. *Ld.*

Georg Buchner. Beitrag zur Wachsuntersuchung [4]). — Die Untersuchung von indischem und chinesischem Wachs ergiebt von Bienenwachs stark abweichende Zahlen. In Folge der Mittheilung von K. Dieterich, dafs das ursprüngliche Hübl'sche Verfahren höhere Zahlen gebe, als die von Henriques angegebene kalte Verseifung, wurden zwei Wachsproben, von denen die eine aus Bayern stammte und ca. 30 Jahre alt war, und die andere in Rufsland erworben war, vergleichend untersucht. Dabei ergiebt sich, dafs beide Methoden, die Verseifung nach der heifsen

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 15—17; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 565—566. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 35, 719—720. — [3]) Pharm. J. 58, 308. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 570—573.

Methode sowohl, wie diejenige nach der kalten Methode, übereinstimmende Resultate liefern, wenn das angewandte Benzin hochsiedend (100 bis 150° C.) ist; letzteres ist bei der kalten Verseifungsmethode unerläſslich. Je niedriger der Siedepunkt des Benzins, desto schlechter ist die Lösung des Wachses und in Folge dessen auch unvollkommener die Verseifung. *Hf.*

Ch. Blarez. Bestimmung des Ceresins im Bienenwachs [1]. — Das von Buchner vorgeschlagene Verfahren wird vom Verfasser in folgender Weise modificirt: 5 g Wachs werden im *Cerosinometer* auf 100° erwärmt und dann mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge (20 g KOH in 60 ccm 90 proc. Alkohol) weiter erhitzt und schlieſslich das Volumen der öligen Schicht an der Graduirung, von der 0,1 ccm 0,08 g Ceresin anzeigen, abgelesen. Der erwähnte Apparat besteht aus einem Cylinder von 24 bis 25 cm Länge, 11 mm innerem Durchmesser und ist am einen Ende zu einer Kugel von 47 bis 48 ccm Inhalt aufgeblasen. *Tr.*

P. A. Lidoff. Ueber Reduction nitrirter Fette [2]. — Verfasser reducirte die durch Absorption von Stickoxyden durch Fette und fette Oele erhaltenen Producte mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung und erhielt theils feste, theils flüssige, theils halbflüssige Reactionsproducte. Es wurden mit ihnen Condensationsversuche, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, angestellt. *Br.*

M. Tortelli. Untersuchungen über Degras [3]. — Die Rückstände von Fischthranen, die zur Weiſsgerberei Verwendung finden, bezeichnet Verfasser als *natürliche* oder eigentliche *Degras*. Unter *künstlichen Degras* versteht er alle anderen Sorten mit und ohne Mineralölzusatz. Beide Sorten lassen sich schon durch ihr Aeuſseres unterscheiden, ferner haben die natürlichen Degras das spec. Gew. 1, die künstlichen nie mehr als 0,95. Natürliche Degras enthalten ein Drittel ihres Gewichtes an Wasser, künstliche nie mehr als ein Fünftel. Der Aschengehalt der natürlichen beträgt ca. 2 Proc., derjenige der künstlichen viel weniger. Bei den natürlichen Degras beträgt der in Petroläther oder Ligroin unlösliche Theil 5 bis 6 Proc., bei den künstlichen höchstens 0,3 Proc. Die Verseifungszahlen können bei natürlichen und künstlichen Producten gleich sein, unterscheiden sich aber, wenn die künstlichen Producte Mineralöle enthalten. Natürliche Degras

---

[1] Rev. intern. falsif. 10, 161; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 918. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 214—215; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 445. — [3] Ann. d. Lab. chim. centr. delle Gabelle 3, 184—224; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 992.

enthalten ca. 20 Proc des Degrasbildners, die künstlichen höchstens 10 Proc., zuweilen auch nur 2 bis 3 Proc. Für mineralölhaltige Producte ist die Jodzahl relativ niedrig, sonst ist die Jodzahl um so geringer, je höher der Gehalt von Degrasbildnern. *Tr.*

Thiosäuren.

N. Tarugi. Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen. II. Mittheilung [1]). — Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf eine Wismuthsalzlösung, welche nur so viel als unbedingt nöthig angesäuert ist, entsteht immer ein schwarzer Niederschlag von Wismuthsulfid, Bi_2S_3. Wenn man aber Wismuthhydroxyd in Thioessigsäure auflöst und den Ueberschufs der letzteren im Dunkeln langsam verdunsten läfst, so scheidet sich *Wismuththioacetat*, $(CH_3.CO.S)_3Bi$, aus. Dieses bildet lange, durchsichtige, quadratische Prismen, welche an der Luft bald dunkel werden und bei 85° schmelzen. Wird das Salz bei schwacher Wärme mit wenig Wasser behandelt, so zersetzt es sich nach der Gleichung $2(CH_3.COS)_3Bi + H_2O + O = (CH_3.COS)_3BiS + CH_3.CO_2.BiO + 2CH_3.COSH$. Die Verbindung $(CH_3.COS)_3BiS$ ist ein unlösliches, amorphes, rothes Pulver. Wenn dagegen das Thioacetat mit viel Wasser gekocht wird, so bleibt ein dunkler roth gefärbtes Pulver $CH_3.CO.S.Bi:S$ zurück, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt nach der Gleichung: $(CH_3.COS)_3Bi + 2H_2O = CH_3.COS.BiS + 2CH_3.CO_2H + H_2S$. Beim Erwärmen mit Ammoniakwasser, Natronlauge oder Sodalösung wird das Wismuththioacetat in Schwefelwismuth übergeführt. Verdünnte Salzsäure löst in der Wärme das Wismuththioacetat auf; nach Zusatz von Wasser und Erkalten scheidet sich Wismuthsulfid aus. Warme Salpetersäure löst das Salz unter Bildung von Wismuthnitrat, Essigsäure, Schwefel und Schwefelsäure. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird es unter Bildung eines rothen Niederschlages von *thioessigschwefelsaurem Wismuth* zersetzt. $3(CH_3.COS)_3Bi + 4H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + CH_3.COS.Bi:SO_4 + 8CH_3.COSH$. Der Niederschlag wird durch Licht und Luft leicht verändert. Mit warmer concentrirter Schwefelsäure entsteht Schwefelwismuth. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das thioessigsaure

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 316—328; erste Mittheilung daselbst 25, I, 341—352.

Wismuth in Schwefelwismuth und *Thioessigsäureanhydrosulfid* [1]), $2(CH_3.COS)_3Bi = Bi_2S_3 + 3S(CO.CH_3)_2$. Wenn die Verbindung $(CH_3.COS)_3BiS$ unter Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so geht sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in das braunrothe Doppelsalz $(CH_3.COS)_3BiS_4O_4$ über; bei gleicher Behandlung verwandelt sich die Verbindung $CH_3.CO.S.Bi:S$ in das schon oben erwähnte Salz $CH_3.COS.Bi:SO_4$. Wenn man eine abgekühlte Lösung von Kaliumwismuthjodid mit Thioessigsäure versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von *Wismuthsulfojodid* [2]), BiSJ, nach der Gleichung $BiJ_3 + CH_3.COSH + H_2O = BiSJ + CH_3.CO_2H + 2HJ$. Beim Erwärmen zersetzt sich das Sulfojodid leicht in Wismuthsulfid und Wismuthjodid, $3BiSJ = Bi_2S_3 + BiJ_3$. Wird thioessigsaures Wismuth mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung übergossen, so entsteht ein leicht zersetzliches, rothes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3.COSBiJ_2$. Wenn dagegen Kaliumwismuthjodid in Schwefelkohlenstoff-Jodlösung suspendirt und Thioessigsäure eingetropft wird, so entsteht ein gelber Niederschlag von der Formel $(CH_3COS)_2BiJ$. — Die Verbindungen $(CH_3.COS)_3BiS$ und $(CH_3.COS)_3BiSO_4$ sind die ersten fünfwerthigen Wismuthverbindungen der Fettreihe. *O. H.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester [3]). — Verfasser hat früher auf die Aehnlichkeit des Baues zwischen Malonsäurediäthylester und Diäthyldisulfonmethan hingewiesen:



Die Versuche haben gezeigt, dafs sie sich in Bezug auf Verkettungsreactionen verschieden verhalten. Eine Verkuppelung zweier Moleküle Diäthylsulfomethan zu $(C_2H_5.SO_2)_2C:C(SO_2.C_2H_5)_2$ mittelst Kaliumäthylat und Jod liefs sich nicht durchführen, sondern es bildete sich der Dijodkörper $C_2H_5SO_2.CJ_2.SO_2C_2H_5$. Auch Dijoddiäthylsulfonmethan reagirt mit Malonsäureester und Natrium in anormaler Weise. Es entsteht Dicarbintetracarbonsäureester und Diäthylsulfonmethan. Die schwefelhaltige und kohlenstoffhaltige Gruppe: O:S:O und O:C.O üben also eine verschiedene Wirkung bei gleichartigen Verkettungsreactionen aus. Eine Vergleichung im selben Sinne zwischen

[1]) JB. f. 1854, S. 436; f. 1859, S. 354; f. 1891, S. 1606. — [2]) Chem. News 71, 35. — [3]) Ber. 30, 487—491.

Schwefel und Sauerstoff gestattet die Reaction zwischen Dibrommalonsäureester mit Natriummercaptid einerseits und Natriumäthylat andererseits. Im ersten Falle verläuft die Reaction normal, indem Dicarbintetracarbonsäureester und Aethyldisulfid entsteht, im zweiten Falle bildet sich, wenn auch in untergeordneter Menge, Diäthoxymalonsäureester. Natriumphenolat dagegen reagirt ganz normal, indem es eine gute Ausbeute von Diphenoxylmalonsäureester liefert und hier liegt also ein neuer Fall vor, der den Unterschied zwischen Phenyl und Aethyl illustrirt. *Ht.*

Béla von Bittó. Ein Beitrag zur Kenntnifs der α-Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze [1]). — Die *α-Sulfonormalcapronsäure*, $C_6H_{11}O_2 . SO_3H$, wurde aus α-Bromnormalcapronsäureäthylester durch Erhitzen mit Ammoniumsulfid dargestellt. Zur Zerlegung des gebildeten Ammoniumsalzes wurde Bleioxyd oder Barytwasser benutzt. Die Säure bildete einen gelblichen Syrup, der nach langem Stehen zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist hygroskopisch und enthält 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol und Aether ist die Säure schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen über 100°. Das saure *Ammonsalz*, $C_6H_{11}SO_5 . NH_4 + H_2O$, bildet sich beim Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak und Eindampfen der Lösung. Das neutrale Salz wurde nicht erhalten. Es wurden weiter folgende Salze dargestellt und eingehender untersucht: *Calciumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Ca + 1^1/_2 H_2O$; *Strontiumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Sr + {}^1/_2 H_2O$; *Baryumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Ba$ mit $1^1/_4$ oder mit $1 H_2O$, je nachdem das Salz aus verdünnter oder heifs gesättigter Lösung sich abscheidet; *Zinksalz*, $C_6H_{10}SO_5Zn + H_2O$; *Cadmiumsalz*, $C_6H_{10}SO_5Cd + H_2O$ und *Silbersalz*, $C_6H_{10}SO_5Ag_2$. *Ht.*

F. A. Went. Die Schwefelkohlenstoffbildung durch Schizophyllum lobatum [2]). — Das auf Java vorkommende Schizophyllum lobatum, welches sehr verbreitet ist auf alten abgefallenen Zweigen von Podocarpus, todten Bambusstengeln etc., erzeugt am Mycel eigenartige kurze Seitenzweige, an deren Spitzen Tröpfchen einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit auftreten, während man gleichzeitig den Geruch von Schwefelkohlenstoff wahrnimmt. Um nun festzustellen, ob es sich hier thatsächlich um die Bildung dieses Productes handelt, wurde der Pilz in Cultur genommen und das in alkoholischer Kalilauge aufgefangene Destillat der Culturflüssigkeit näher untersucht. Durch Bildung von xanthogensaurem Salz

[1]) Ber. 30, 1642—1648. — [2]) Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 1896, S. 158—163; Ref.: Centralbl. f. Bacter. u. Parasitenk. 2, II, 528.

konnte der Schwefelkohlenstoff erkannt werden. Aus quantitativen Bestimmungen ergab sich, daſs die Menge des Schwefelkohlenstoffs zwar nicht groſs, aber doch deutlich nachweisbar war. In einer Wasserstoffatmosphäre (wo Pilzentwickelung stattfand) konnte Schwefelkohlenstoff gar nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden. Der am besten mit Pepton ernährte Pilz erzeugt übrigens auch einen Alkohol und ruft bei Luftabschluſs eine lebhafte Gährung hervor. *Tr.*

C. Schall. Elektrolyse von Kaliumxanthogenat in wässeriger Lösung [1]). — Analog der Entstehung von Bisulfüren des Acetyls und Benzoyls aus thioessig- und thiobenzoësaurem Kalium durch Elektrolyse bildet sich aus Kaliumxanthogenat auf gleiche Art reichlich Aethyldioxysulfocarbonat (Diäthoxythion-disulfid), $2 C_2H_5O.CSSK = 2K + [C_2H_6O.CSS-]_2$. *Sch.*

W. H. Perkin jun. Sulphocamphylic acid ($C_9H_{14}SO_5$), with Remarks on the Constitution of Camphoric and of Camphoronic Acid [2]). — Verfasser hat früher [3]) als Hauptproducte bei der Kalischmelze der Sulfocamphylsäure zwei Isomere $C_9H_{12}O_2$ gefunden, die er α- und β-Camphylsäure nannte. Auſser diesen Säuren konnte Verfasser jetzt noch αα-Dimethylbernsteinsäure, $COOH.C.(CH_3)_2.CH_2COOH$ und die bei 225° schmelzende Dicamphylsäure, $C_{16}H_{22}(COOH)_2$, in geringer Menge isoliren. Diese letzte Säure geht bei Destillation in α-Camphylsäure über. Die α-Camphylsäure schmilzt bei 148° und bildet bei Einwirkung von PCl_3 *α-Camphylchlorid*, $C_8H_{11}COCl$, welches bei 138 bis 140° unter 60 mm Druck unter Zersetzung siedet. Das *Anilid*, $C_8H_{11}CONH.C_6H_5$, schmilzt bei 111°, der Aethylester, $C_8H_{11}COOC_2H_5$, siedet unter 70 mm Druck bei 132°. Durch Hydrolyse dieser Verbindungen tritt keine Isomerisation ein, sondern es wird die α-Camphylsäure regenerirt. In Chloroformlösung nimmt die α-Säure 2 At. Brom auf. Das Dibromid, $C_8H_{11}Br_2COOH$, schmilzt bei 157° und geht durch siedenden Eisessig unter Abspaltung von BrH in *Brom-α-camphylsäure*, $C_8H_{10}BrCOOH$, vom Schmelzp. 107° über. In Eisessig gelöst nimmt die α-Säure 2 Mol. BrH auf unter Bildung von *α-Camphylsäuredihydrobromid*, $C_8H_{13}Br_2.COOH$, Schmelzp. 156 bis 157°, woraus Kochen mit Wasser oder mit Chinolin die α-Säure zurückbildet. Natriumamalgam reducirt die α-Camphylsäure zu einem farblosen Oel, $C_8H_{13}COOH$, welches unter 50 mm Druck bei 165 bis 170° siedet. Die entstandene

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 475—476. — [2]) Chem. News 74, 286—287. — [3]) JB. f. 1893, S. 811.

Dihydro-α-camphylsäure ist ungesättigt und wahrscheinlich identisch mit dem Reductionsproduct aus der β-Säure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einer neuen einbasischen Säure, $C_8H_{13}O_3COOH$, vom Schmelzp. 148° über, die durch Chromsäure vollkommen zerfällt, wobei neben anderen Producten Aceton und Essigsäure gebildet wird. — *β-Camphylsäure* vom Schmelzp. 105° nimmt 2 At. Brom unter Bildung von *β-Camphylsäuredibromid*, Schmelzp. 177°, auf, die beim Erhitzen mit Eisessig 1 Mol. BrH unter Bildung von Brom-α-camphylsäure, $C_8H_{10}Br.COOH$, vom Schmelzp. 150° abspaltet, woraus starke Kalilauge oder Zinkstaub und Essigsäure selbst nach längerer Zeit kein Brom eliminiren, ebenso spaltet Chinolin keinen Bromwasserstoff ab, sondern isomerirt in *Isobrom-β-camphylsäure*, die bei 168° schmilzt und wahrscheinlich stereomer mit der ursprünglichen Verbindung ist. Rauchende Bromwasserstoff-Eisessiglösung führt die β-Säure in das bei 138 bis 140° schmelzende *β-Camphylsäurehydrobromid* über, woraus siedendes Wasser und Chinolin die ursprüngliche Säure regenerirt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird ein öliges Product erhalten, welches constant bei 190° unter 80 mm Druck siedet und wahrscheinlich zwei *Dihydro-β-camphylsäuren* enthält, da es unter gewissen Bedingungen gelingt, eine bei 130° schmelzende krystallisirte Dihydrosäure zu isoliren. — *Iso-β-camphylsäure*, $C_8H_{11}COOH$, entsteht durch Behandeln mit PCl_3 und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser. Sie schmilzt bei 130° und ist wohl stereomer mit dem Ausgangskörper. Ihr *Chlorid* siedet unter geringer Zersetzung bei 135° (60 mm Druck), der farblose ölige *Aethylester* unter demselben Druck bei 140°, während das in farblosen Nadeln krystallisirende *Anilid* bei 103° schmilzt. Die Oxydation mit Permanganat und dann mit Chromsäure führt zu der αα-Dimethylbernsteinsäure und αα-Dimethylglutarsäure und zu einer bei 50 bis 51° schmelzenden *Ketonsäure*, $C_8H_{14}O_3$ [1]). Diese letztere giebt ein schön krystallisirtes *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O_3$, vom Schmelzp. 187°, Salpetersäure oxydirt zu αα-Dimethylbernsteinsäure; die Behandlung mit Brom und Aetzkali giebt CBr_4 und αα-Dimethylglutarsäure, so dafs die Ketonsäure eine *Acetyldimethylbuttersäure*, $CH_3CO.C.(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$, und zwar identisch mit der von Tiemann [2]) aus β-Dioxydihydrocampholensäure erhaltenen Säure darstellen dürfte. — Diese Reactionen,

[1]) Im Original steht die offenbar unrichtige Formel $C_8H_{11}O_3$, die eine andere Constitution haben müfste, ebenso wird der Säure von Tiemann die Formel $C_9H_{11}O_3$ ertheilt, während sie sein mufs $C_9H_{14}O_3$. — [2]) Ber. **28**, 2176.

sowie Versuche, über die Verfasser bald berichten wird, stehen nicht im Einklang mit den von Tiemann und Bredt aufgestellten Camphersäureformeln. Dagegen werden die mannigfachen Reactionen der Sulfocamphylsäure und der Camphylsäuren, sowie die Bildung der Acetyldimethylbuttersäure verständlich, wenn der Camphersäure folgende Formel I. oder mit geringerer Wahrscheinlichkeit Formel II. zukommt.



Auch die anderen Reactionen der Camphersäure finden ihre bequemere und oft leichtere Deutung in dieser Formel. — Im Anschlufs hieran hält Verfasser die von Bredt vorgeschlagene Formel der Camphoronsäure, $COOH.CH_2C(H_3C)_2.COOH.CH_2.COOH$, für die richtige, da sie sich aus seinen Camphersäureformeln leicht ergiebt. Dagegen fafst Tiemann[1]) die Säure als ein Malonsäurederivat, $HOOC.CH.(CH_3).C.(CH_3)_2.CH.(COOH)_2$, auf, obwohl sie beim Erhitzen kein CO_2 abspaltet, welcher Schwierigkeit Tiemann[2]) dadurch begegnet, dafs er die Bildung einer beständigen Anhydrocamphoronsäure (I.) annimmt. Dagegen macht Verfasser aufmerksam auf die leicht CO_2 abspaltende, analog constituirte Carbobutyrolactonsäure (II.).



Gegen die Formel von Tiemann spricht aber besonders der Versuch des Verfassers, dafs selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 225 bis 235° mit Wasser die Camphoronsäure keine nennenswerthe Zersetzung erleidet. *Mr.*

W. H. Perkin jun. Sulfocamphylsäure[3]). — Nachdem Verfasser schon früher[4]) gezeigt, dafs durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Kaliumsalz der Sulfocamphylsäure das *Sulfobromid*, $C_8H_{12}(SO_2Br)COOH$, und aus diesem durch Eliminirung der Gruppe SO_2 die Säure $C_8H_{12}BrCOOH$ erhalten wird, welche, auf Grund ihrer Ueberführung in β-Camphylsäure durch Kochen mit alkoholischem Kali, als *Bromdihydro-β-camphylsäure* bezeichnet wird, fand er, dafs das dem Sulfobromid correspon-

---

[1]) Ber. 28, 1089. — [2]) Daselbst, S. 2163. — [3]) Chem. News 76, 287. — [4]) JB. f. 1893, S. 811.

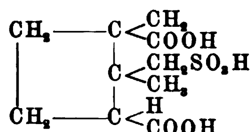
dirende *Camphylsulfochlorid*, $C_8H_{12}(SO_2Cl)COOH$, beim Behandeln des Kaliumsalzes der Sulfocamphylsäure mit Phosphorpentachlorid bei 0° entsteht. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 168 bis 170° und verwandelt sich dabei unter Schwefeldioxydentwickelung in die bei 105 bis 106° schmelzende *Chlordihydro-β-camphylsäure*, $C_8H_{12}ClCOOH$, welche beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, ebenso wie die correspondirende Bromverbindung, in β-Camphylsäure übergeht. Wird das Chlorid der β-Camphylsäure unter vermindertem Druck destillirt, so erhält man als Product das Chlorid einer bei 130° schmelzenden Säure. Dieselbe ist aber nicht als Iso-β-camphylsäure aufzufassen, wie Verfasser früher [1]) annahm, sondern sie ist identisch mit der vom Verfasser früher [2]) beschriebenen und auch von Königs und Hörlin [3]) gewonnenen *Isolauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2$. Diese Isolauronolsäure entsteht auch bei der Reduction von β-Camphylsäure mit Natriumamalgam unter gewissen Bedingungen und auch beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Aetznatron in einem eisernen Tiegel. Wird Sulfocamphylsäure mit Aetznatron in einem Nickeltiegel geschmolzen, so erhält man ein Gemisch von α- und β-Camphylsäure, nimmt man aber die Schmelze in einem Eisentiegel vor, so wirkt das Eisen als reducirendes Agens und man erhält Isolauronolsäure. Nach den Angaben von Königs und Meyer [4]) wird die Isolauronolsäure leicht zu Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, oxydirt und giebt bei der Reduction ein Lacton, $C_9H_{14}O_2$, vom Schmelzp. 47 bis 50° und daneben eine bei 80 bis 81° schmelzende Verbindung, welche sie als ein Gemisch von zwei Säuren, $C_9H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$, ansehen. Verfasser dagegen fand, dafs die Isolauronolsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam leicht in *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 88° übergeführt wird. Im Weiteren fand Verfasser, dafs die Isolauronsäure unter gewissen Bedingungen in Dimethylbernsteinsäure, $COOH-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$, und eine *Ketonsäure*, $C_8H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 51° gespalten wird. Diese Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, mufs die Constitution $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$ besitzen, da sie bei der Oxydation αα-Dimethylglutarsäure, $COOH-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$, liefert. Sie ist identisch mit der früher [5]) bei der Oxydation von β-Camphylsäure erhaltenen Säure. *Wt.*

Arthur Lapworth and Frederic Stanley Kipping. Sulphocamphoric Acid and other Derivatives of Camphorsulphonic

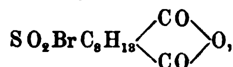
---

[1]) Dieser JB., S. 1374. — [2]) JB. f. 1893, S. 811. — [3]) Daselbst, S. 809. — [4]) Ber. 27, 3466. — [5]) Dieser JB., S. 1374.

Acid[1]). — Nach vergeblichen Versuchen, befriedigende Resultate bei der Oxydation von α-Bromcamphersulfonsäure mit Salpetersäure zu erhalten, wurde als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Lösung von Kaliumpermanganat angewandt. Als Hauptproduct entstand hierbei die Sulfocamphersäure. Dieselbe ist ein einfaches Substitutionsproduct der gewöhnlichen α-Camphersäure und hat mit Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel folgende Constitution:



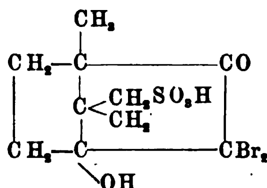
Die Säure krystallisirt in schönen Tafeln, die Krystallwasser enthalten; wasserfrei schmilzt die Säure bei 188°, wobei sie wahrscheinlich in das Anhydrid übergeht; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton. Hergestellt sind: das saure Kalium-, das saure Ammonium-, das Blei- und das Quecksilbersalz. — Sulfocamphersäureanhydrid wurde durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten; farblose Nadeln, Schmelzp. 220 bis 222°, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Das Sulfobromid des Camphersäureanhydrids,



entsteht durch Behandeln der Sulfocamphersäure mit Phosphorpentabromid; Schmelzp. 169 bis 171° (unter Zersetzung), leicht löslich in Aether, Aceton, Alkohol, fast unlöslich in Chloroform oder Benzol. Beim Schmelzen tritt Zersetzung in SO_2 und π-Bromcamphersäureanhydrid ein, ein Beweis, dafs die Sulfocamphersäure ein Derivat der δ-Camphersäure ist. Analog dem Bromid entsteht das Sulfochlorid des Camphersäureanhydrids; Schmelzp. 184 bis 185° (unter Zersetzung), rhombische Krystalle ($a:b:c = 0{,}6789 : 1 : 0{,}7646$). Beim Schmelzen entweicht SO_2, und es entsteht π-Chlorcamphersäureanhydrid. Löst man dies Anhydrid in concentrirter Salpetersäure und dampft ein, so erhält man π-Chlorcamphersäure, $C_{10}H_{13}Cl(COOH)_2$; durchsichtige, rhombische Krystalle, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, sondern je nach der Art des Erhitzens von 195 bis 213° schmelzen. π-Chlorcamphersäureanhydrid erhält man aus einer Mischung von Chloroform und Aether in grofsen Prismen, Schmelzp. 196 bis 197°. — Durch

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1—26.

50 stündiges Erhitzen des Ammoniumsalzes von α-Bromcamphersulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht die Hydroxydibromcamphersulfonsäure, der die Verfasser folgende Constitution zuschreiben:



Erwärmt man eine wässerige Lösung dieser Säure mit Silbernitrat, fällt darauf das Silber aus, filtrirt und dampft ein, so erhält man einen nur zum Theil in Wasser löslichen Syrup. Durch Wiederholung dieser Operation läfst sich die Menge der unlöslichen Substanz vermehren. Dieselbe hat die Zusammensetzung eines Dibromcamphersulfolactons, $C_{10}H_{12}BrSO_4$; rhombische Prismen (aus heifsem Eisessig), $a:b:c = 0{,}5635:1:0{,}690$; Schmelzp. 188 bis 189°; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Essigsäure und Essigäther. Behandelt man das Reactionsproduct von Salpetersäure auf α-bromcamphersulfonsaures Ammonium mit Phosphorpentabromid, so entsteht ein Körper der Formel $C_{10}H_{13}Br_3SO_4$. Man erhält denselben auch, wenn man Hydroxydibromcamphersulfonsäure mit Phosphorpentabromid behandelt. Es ist dies das Hydroxydibromcamphersulfosäurebromid, farblose, rhombische, sphenoidisch-hemiëdrische Prismen (aus Aceton), Schmelzp. 190 bis 191°; $a:b:c = 0{,}8629:1:0{,}8372$. *Bru.*

C. Revis and F. Stanley Kipping. α-Bromocamphorsulfolactone [1]. — Behandelt man α-Bromcampher mit Anhydroschwefelsäure oder mit Chlorsulfonsäure, so geht derselbe über in α-Bromcamphersulfonsäure. Bei dem Versuche, diese Sulfosäure herzustellen, stellte sich heraus, dafs beim Hinzufügen von 70 proc. Anhydroschwefelsäure zu einer Lösung von α-Bromcampher in Chloroform das Product zum Theil aus einem in Wasser unlöslichen Körper besteht; derselbe hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}BrSO_4$ und scheint ein Bromcamphersulfolacton zu sein. Seine Bildung erfolgt ohne Zweifel durch Oxydation von Wasserstoff zu Hydroxyl, die neben der Sulfurirung unter Abspaltung von Wasser stattfindet. — Dies Lacton steht wahrscheinlich in naher Beziehung zu dem Bibromcamphersulfolacton, $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$ (Lapworth u. Kipping, JB. f. 1896, S. 1524). Es krystallisirt aus

[1] Chem. News 75, 44.

Chloroform und Essigäther in durchsichtigen glänzenden Platten oder Prismen, die bei 290° schmelzen und die in heifser Essigsäure, Chloroform und Essigäther löslich sind. Das Lacton ist sehr beständig und wird durch Salpetersäure (1,4) auch nach längerem Erhitzen nicht verändert. Kalte Kalilauge greift es nicht an, beim Kochen mit derselben wird es nur langsam gelöst. Lapworth hat unabhängig von den Verfassern die Bildung dieses Lactons aus α-Bromcampher und Anhydroschwefelsäure beobachtet. *Bru.*

Aldehyde.

Béla von Bittó. Ueber Farbenreactionen der Aldehyde und Ketone [1]. — Verfasser hat früher gezeigt, dafs Aldehyde und Ketone mit Nitroprussidnatrium [2] sowie mit Metadinitrokörpern in alkalischer Lösung [3] Farbenreactionen zeigen, er findet jetzt, dafs jene Substanzen auch mit Metadiaminen Farbenreactionen geben, die mit einer grünlichen Fluorescenz verbunden sind und gewissen Gesetzmäfsigkeiten unterliegen. Auch o- und p-Diamine liefern Farbenreactionen, doch ohne intensive Fluorescenz. Zur Ausführung der Reaction wird zu einer $^1/_2$- bis 1 proc. Lösung des betreffenden salzsauren Diamins eine Lösung der zu prüfenden Substanz in Wasser oder reinem Alkohol zugefügt; bald, spätestens aber in zwei Stunden, ist der Höhepunkt der Intensität der Reaction erreicht. Alkali hebt die Fluorescenz auf, doch tritt sie beim Ansäuern wieder ein (etwas schwächer bei Zusatz von Mineralsäuren, nur bei Metaphosphorsäure unverändert). Die Reaction tritt bei allen Substanzen ein, bei welchen die Carbonylgruppe an ein nicht vollständig substituirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, bei aromatischen Aldehyden tritt die Reaction immer ein. Gemischte Ketone und Ketonsäuren reagiren nicht. Die beobachteten Reactionen sind in Tabellen zusammengestellt. Verfasser überprüft bei den ihm zur Verfügung stehenden zahlreichen Aldehyden und Ketonen auch die auf die Schiff'sche Fuchsinschwefligsäurereaction Bezug habenden Daten. Auf Grund seiner Experimente scheint die Reaction bei allen Aldehyden und Ketonen der Fettreihe einzutreten, die an das Carbonyl gebundenes Methyl enthalten. Bei aromatischen Aldehyden schwächen Substituenten die Reaction. Eine gröfsere Tabelle enthält die Einzel-

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. 36, 369—376. — [2] JB. f. 1893, S. 2573. — [3] Daselbst, S. 2574.

resultate. Das Schiff'sche Reagens kann nicht in der Wärme benutzt werden. *Bl.*

G. Denigès. Zur Verallgemeinerung der Legal'schen Reaction [1]). — Verfasser erkennt an, dafs Béla von Bitto [2]) vor ihm zu den gleichen Resultaten bezüglich der Anwendbarkeit der Legal'schen Reaction gekommen ist. Unter Hinweis auf seine Untersuchungen [3]) ist aber Verfasser der Ansicht, dafs v. Bitto bei seinen Schlufsfolgerungen die mit dem Carbonyl verbundenen Gruppen zu wenig berücksichtigt hat. Wenn z. B. das Carbonyl mit OH, OR, OM, NH_2 oder Cl verbunden ist, bleibt die Reaction aus, obwohl Verbindungen, wie Essigsäure oder Acetamid, die Gruppe $CH_m.CO$ enthalten, die nach v. Bitto nebst der Gruppe $C.H_n.CO.H$ die Reaction mit Nitroprussidnatrium bedingen soll [4]). — Die Versuche des Verfassers erstrecken sich mehr nach dieser Richtung hin, z. B. auf den Einflufs, den aromatische Kerne ausüben auf das Gelingen der Reaction, und auf das Verhalten der Diketone und Hydrazine bei der Legal'schen Reaction. *Kb.*

E. Barbet. Die Bestimmung der Aldehyde mittelst verschiedener Phenole [5]). — Der wesentliche Inhalt der Untersuchung wurde bereits im Vorjahre [6]) von Barbet und Jandrier veröffentlicht. *Bl.*

J. J. A. Trillat. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Formaldehyd. Engl. Pat. Nr. 17177 [7]). — Das durch Einleiten von comprimirter Luft in Methylalkohol, der auf eine bestimmte constante Temperatur erhitzt ist, erzeugte Gemisch von Luft mit Methylalkoholdampf wird durch eine Batterie von Oxydationscylindern geleitet. Jeder Oxydationscylinder enthält ein Rohr aus Retortenkohle, das mit Platingaze, platinirtem Asbest u. s. w. angefüllt und zur Einleitung der Oxydation angewärmt ist. Sobald während der Oxydation die Temperatur bis zur Weifsgluth der Metallgaze gestiegen ist, wird der Luftzutritt so regulirt, dafs die Temperatur nicht über dunkle Kirschrothgluth steigen kann. *Se.*

A. Benedicenti. Beiträge zur Kenntnifs der chemischen und physiologischen Wirkungen des Formaldehyds [8]). I. Mittheilung. — Der Verfasser bestimmte die Menge des in Formaldehydproteïnen gebundenen Formaldehyds. Durch Erhitzen im Dampf-

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 381. — [2]) JB. f. 1893, S. 2573. — [3]) Daselbst, S. 673. — [4]) Vgl. Weyl, Ber. 11, 2175 u. Guareschi, JB. f. 1887, S. 2442. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 935—939. — [6]) JB. f. 1896, S. 2211. — [7]) Chem. Ind. 20, 556. — [8]) Du Bois-Reymond's Arch. 1897, S. 210—257; Chem. Centr. 68, II, 620—621.

strom spalten sie wieder Formaldehyd ab. Während die Formaldehydproteïne den Verdauungsfermenten widerstehen, sind die regenerirten Proteïne wieder verdaulich. Der Verfasser nimmt eine Reaction zwischen dem Formaldehyd und einer Amidogruppe an. *v. Lb.*

Paul und Cownley. Paraformaldehyd als Antisepticum [1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs der feste Paraformaldehyd auf sehr bequeme Weise durch Kochen mit Wasser zu einem äufserst werthvollen Antisepticum umgewandelt wird, indem der feste Paraformaldehyd sich beim Erhitzen mit Wasser wieder in gewöhnlichen Formaldehyd spaltet, und dafs es daher nur rathsam sei, an Stelle der unbequemen und leicht zersetzlichen Formaldehydlösungen den Paraformaldehyd in den Handel und in Anwendung zu bringen. *Wt.*

H. K. van Vloten [2]) stellt *Formaldehydgelatine* dadurch her, dafs derselbe Gelatine in etwa dem vierfachen Quantum Wasser völlig löst, die Lösung mit der nöthigen Menge 40 proc. Formaldehyds in einem warmen Mörser vermischt und die Mischung zu Schaum schlägt. Der Formaldehydgelatineschaum verhält sich genau wie trockener Eierschaum. *Sm.*

Marcel Delépine. Thermochimie. L'aldéhyde formique [3]). — Durch eine Reihe von Versuchen, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, gelangt Delépine zu folgenden Schlüssen über die Natur der Lösungen des *Formaldehyds.* Der gasförmige Formaldehyd polymerisirt sich wegen seiner grofsen Lösungswärme (15 Cal.). Aus demselben Grunde wird das Gas durch Erwärmen nicht aus seiner Lösung ausgetrieben. Die Verbindung des Gases mit Wasser ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern es bilden sich Hydrate. Wird z. B. eine 30 procentige Lösung von Formaldehyd auf — 40° abgekühlt, so scheidet sich ein *Hydrat des Formaldehyds* in sternförmigen Krystallen aus, welches zwischen — 30 und — 25° schmilzt und annähernd die Zusammensetzung $CH_2O . 3 H_2O$ hat. Die thermischen und kryoskopischen Erscheinungen beim Verdünnen concentrirter Formaldehydlösungen sind dadurch zu erklären, dafs diese Lösungen eine gewisse Menge des einfachen Aldehyds CH_2O oder seines Hydrats enthalten, den Rest in Form von löslichen Polymeren oder Paraformaldehyden. Die wechselseitigen Mengen beider Körper werden durch die Concentration der Lösung bestimmt. Durch die Erhöhung der Concen-

---

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 589—590. — [2]) Chemikerzeit. 20, 407. — [3]) Bull. oc. chim. [3] 17, 849—859.

tration wird eine gewisse Menge des einfachen Aldehyds polymerisirt; wenn eine bestimmte Concentration überschritten ist, geben die Polymerisationsproducte noch mehr Wasser ab und liefern neue, weniger lösliche Verbindungen, die sich ausscheiden. Umgekehrt hat die Verdünnung einer concentrirten Formaldehydlösung zweierlei Wirkung. Erstens wird der nicht polymerisirte Aldehyd CH_2O unter plötzlichem Freiwerden der Lösungswärme verdünnt, zweitens wird der lösliche Paraformaldehyd verdünnt und geht dabei langsam in einfache Moleküle Formaldehyd, CH_2O, über. Dieser Uebergang absorbirt Wärme, aber nur allmählich, in dem Maſse, wie die Rückbildung stattfindet. Die wechselseitigen Mengen des einfachen Aldehyds und der hydratisirten Polymeren begrenzen sich daher in einer Lösung gegenseitig. — Von dem Versuchsmaterial Delépine's sei noch Folgendes erwähnt: *Trioxymethylen*, $(CH_2O)_n$, Schmelzp. 171°, läſst sich durch Polymerisation einer concentrirten Formaldehydlösung mittelst Schwefelsäure darstellen. Die Rückverwandlung des Trioxymethylens in Formaldehyd findet beim Erhitzen des ersteren mit Wasser im Rohr auf 130° statt. Zur Darstellung des *Paraformaldehyds*, $(CH_2O)_x . H_2O$ [1]), wurde eine Formaldehydlösung theilweise auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand drei Monate ins Vacuum über Aetzbaryt gestellt. Derselbe war immer noch wasserhaltig und entsprach ungefähr der Formel $(CH_2O)_3 . H_2O$. Wahrscheinlich leitet sich der Paraformaldehyd durch Deshydratation von dem *Methylenglycol*, $CH_2(OH)_2$, nach der Gleichung: $n\ CH_2(OH)_2 = (CH_2O)_n . H_2O + (n-1)H_2O$ ab. *Se.*

William A. Davis. The strength of commercial formaldehyde solutions [2]). — Der Verfasser theilt eine neue Tabelle der specifischen Gewichte der Formaldehydlösungen des Handels von 1 bis 40 Proc. Gehalt Formaldehyd, auf Grund des reinsten Kahlbaum'schen Präparates mit jodometrischer Ermittelung des Formaldehyds, mit, da die Lüttke'sche Tabelle wegen der jetzt gröſseren Reinheit des Präparates nicht mehr stimmt. *v. Lb.*

Norman Leonhard, Harry M. Smith and H. Droop Richmond. The Destillation of formaldehyde from aqueous solutions [3]). — Die Verfasser haben aus ihren Versuchen für die Destillation von wässerigen Formaldehydlösungen folgende Formel berechnet:

$$100 - y = \frac{(100 - x)^{1,65}}{100^{0,65}}.$$

[1]) Vgl. Lösekann, JB. f. 1890, S. 1276. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 502—503. — [3]) Analyst 22, 92.

Darin bedeutet *y* den Procentgehalt des Formaldehyds im Destillat, *x* das Volumen des Destillates in Procenten der im Ganzen in die Retorte gebrachten Lösungsmenge, 1,65 das Verhältnifs des Procentgehaltes des Formaldehyds im Dampf zum Procentgehalt der Lösung in der Retorte. Voraussetzung ist, dafs sich beim Destilliren nichts in der Retorte condensirt. Die Löslichkeit in Wasser ist nach den Verfassern allein mafsgebend für die Flüchtigkeit der Substanz. *v. Lb.*

A. Brochet. Action du chlore et du brome sur l'aldehyde formique [1]). — Läfst man Chlor in der Kälte und im zerstreuten Tageslicht auf Formaldehyd oder vielmehr auf das feste Trioxymethylen einwirken, so zeigt sich keine Reaction; in der Sonne oder bei schwacher Erwärmung entwickeln sich Gase, welche fast nur aus Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd bestehen; das gleichzeitig auftretende Carbonylchlorid ist nur ein secundäres Product der Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd, wie daraus hervorgeht, dafs man es in der Hand hat, die Menge des gebildeten Carbonylchlorids zu variiren. Läfst man nämlich das Gas rasch über das Trioxymethylen streichen, so entsteht nur Kohlenoxyd; bei langsamer längerer Einwirkung dagegen Carbonylchlorid in reichlichem Mafse. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung: $CH_2O + Cl_2 = CO + 2HCl$. Aehnlich ist die Einwirkung von Brom in der Kälte; hierbei entsteht alsbald ein festes, gelbes Pulver, welches sich im geschlossenen Rohr in der Wärme rasch, in der Kälte nach einigen Tagen verflüssigt und mit der längeren Erwärmung steigende Mengen von Kohlensäure und Bromwasserstoff bis zum völligen Verschwinden des Kohlenoxyds liefert. Bei der Einwirkung von Brom auf Trioxymethylen bei 100° entsteht aufser dem schon von Tischtschenko erhaltenen Dibrommethyloxyd Carbonylbromid, welches sich in der oberen der beiden entstehenden Flüssigkeitsschichten befindet; es konnte jedoch nicht in reinem Zustande isolirt werden. Das Kohlenoxyd, sowie die Kohlensäure, welche bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methylalkohol [2]) entstehen, scheinen demnach ihre Entstehung der intermediären Bildung von Aldehyd zu verdanken. *Ldt.*

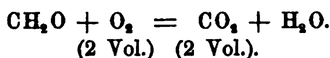
Société chimique des usines de Rhône. Préparation de formaldehyde chlorurée. Franz. Pat. Nr. 256480 [3]). — Um bei der Concentration von Formaldehydlösung eine Polymerisation zu ver-

---

1) Bull. soc. chim. [3] 17, 221—224. — 2) Daselbst 13, 611. — 3) Monit. scientif. [4] 11, I, Br. 8.

meiden, genügt es, der Lösung irgend ein Chlorid, z. B. Kochsalz, zuzufügen. *Ldt.*

M. Delépine. Action de l'oxygène sur l'aldehyde formique dissous [1]. — Sauerstoff wirkt in der Kälte auch bei Gegenwart von Kalihydrat auf eine wässerige Lösung von *Formaldehyd* [2] nicht ein. Auch eine 30proc. Lösung von Formaldehyd absorbirt bei längerem Erhitzen mit Luft in zugeschmolzenem Gefäfse auf 100° keine Spur Sauerstoff. Dagegen findet bei Gegenwart von Platinschwamm eine förmliche Verbrennung des Formaldehyds durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur statt, unter Entwickelung eines dem verbrauchten Sauerstoff gleichen Volumens Kohlensäure:



$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O.$$
$$\text{(2 Vol.)} \quad \text{(2 Vol.).}$$

Se.

H. v. Pechmann. Glyoxalosazon aus Formaldehyd [3]. — Beim Zusammenbringen geeignet concentrirter essigsaurer Lösungen von Phenylhydrazin und Formaldehyd bei Temperaturen, bei denen die Flüssigkeit anfangs klar bleibt, entsteht *Glyoxalosazon* (Blättchen vom Schmelzp. 169 bis 170°), indem vermuthlich der Formaldehyd zunächst die Aldolcondensation erleidet und in Glycolaldehyd übergeht. Das aus dem Osazon herstellbare *Glyoxalosotetrazon*, $C_{14}H_{12}N_4$ [4], krystallisirt aus kochendem Aceton oder Alkohol in dunkelrothen, fast schwarzen Blättchen vom Schmelzp. 152°. *Se.*

O. Loew. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds [5]. — Loew stellt eine Reihe von Angaben in Tollens' „Handbuch der Kohlenhydrate", soweit sie seine Arbeiten betreffen, richtig und nimmt für sich in Anspruch, zum ersten Male und in gröfseren Mengen völlig unzersetzten synthetischen Zucker dargestellt zu haben. *Ldt.*

Lebbin. Zum Nachweis von Formaldehyd [6]. — Gleiche Volumina der zu prüfenden wässerigen Flüssigkeit und Resorcin-Natronlauge, enthaltend 5 Proc. Resorcin neben 40 bis 50 Proc. Aetznatron, werden circa eine halbe Minute gekocht. Bei Anwesenheit von Formaldehyd bis zu fünf- bis zehnmillionenfacher Verdünnung tritt deutliche Röthung ein. Farbstoffe und Eiweifskörper stören. Die Reaction ist eine specifische, nur Chloroform und Chloroform abspaltende Substanzen geben eine gleiche, doch nur

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 17, 938—940. — [2] Vgl. Delépine, JB. f. 1896, S. 657. — [3] Ber. 30, 2459—2461. — [4] JB. f. 1888, S. 1368. — [5] Chemikerzeitung 21, 231—232. — [6] Pharm. Zeitg. 42, 19.

bis zu einer Verdünnung von 1:5000, so dafs Verwechselungen ausgeschlossen sind. Von Eiweifs enthaltenden Substanzen werden die Destillate geprüft. Auch ist die Destillation angezeigt, wenn die Probe z. B. Zucker enthält, der mit Laugen gebräunt wird. Harn wird mit Blutkohle entfärbt, dann direct geprüft. Im Harn von Menschen, die formaldehydhaltige Luft einathmeten, war schon nach einer Viertelstunde der Aldehyd nachweisbar. Normale, auch pathologische Harne geben die Reaction nicht. Im Blute lebender, Formaldehyd einathmender Thiere fiel die Reaction nicht positiv aus. Die quantitative, colorimetrische Bestimmung, für die sich Concentrationen von 1:100000 bis 1:1000000 eignen, wird ganz wie die colorimetrische Ammoniakbestimmung im Wasser ausgeführt. *Bl.*

G. Romijn. Ueber die Bestimmung des Formaldehyds[1]. — Verfasser untersucht die Methoden zur Formaldehydbestimmung nach Legler[2]) und nach Brochet und Cambier[3]) auf ihre Brauchbarkeit, bei Anwesenheit fremder Aldehyde und Ketone, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton. Aufserdem benutzt derselbe zwei neue Verfahren, von denen das erste auf Oxydation des Formaldehyds durch Jod in alkalischer Lösung und Bestimmung des Jodüberschusses beruht, während das zweite darauf basirt, dafs Cyankalium sich mit Formaldehyd verbindet, und dafs die Lösung des Additionsproductes, in angesäuerte Silbernitratlösung gebracht, nur den nicht gebundenen Ueberschufs des Cyans als Cyansilber fallen läfst. Nach der Jodmethode läfst sich reine Formaldehydlösung genau titriren, nicht aber bei Anwesenheit anderer Aldehyde. Die Cyankaliummethode ist auch unter diesen Umständen brauchbar. Bei der Hydroxylaminmethode haben fremde Aldehyde einen nachtheiligen Einflufs. Die Bestimmung nach Legler, die Verfasser etwas abändert und nur für gröfsere Concentrationen von Formaldehyd benutzt, wird durch die fremden Substanzen nicht gestört, ist aber weniger empfindlich als die anderen. *Bl.*

Ronald Orchard. Ueber die Bestimmung des Formaldehyds[4]). — H. Smith's Verfahren[5]) der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ist umständlich, und bei Mengen unter 1 cg nicht anwendbar. Verfasser modificirt das alte Verfahren der Reduction mittelst Silberlösung. Die Probe wird mit titrirter Silberlösung am Rückflufskühler vier Stunden gekocht, das aus-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 18—24. — [2]) JB. f. 1883, S. 1602. — [3]) Compt. rend. 120, 449 und 557. — [4]) Analyst 22, 4. Jan.; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 441. — [5]) JB. f. 1896, S. 2212.

geschiedene Silber gewogen und das Resultat durch Bestimmung des unangegriffenen Silbernitrats als Chlorsilber controlirt. 1 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,0007495 g Formaldehyd. *Bl.*

Norman Leonard u. Harry M. Smith. Ueber die Trennung und Bestimmung des Formaldehyds [1]). — Smith's [2]) Verfahren zur Formaldehydbestimmung ist auf alte oder saure Milch nicht anwendbar, da diese an und für sich ein Permanganat reducirendes Destillat liefert. Nach dem Abdestilliren von selbst vier Fünfteln der Flüssigkeit bleibt etwas Formaldehyd noch zurück, zur Erklärung von Verlusten braucht also eine partielle Zersetzung des Formaldehyds durch Milchbestandtheile nicht angenommen zu werden. *Bl.*

Cotton. Bestimmung von Salpetersäure durch Formaldehyd und umgekehrt [3]). — In concentrirter Lösung ist die Reaction zwischen den beiden Substanzen, die sich unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff vollzieht, sehr heftig, in sehr verdünnter Lösung zu langsam, doch glaubt Verfasser, dafs die Reaction zur wechselseitigen Bestimmung eines der beiden Körper durch den anderen verwerthet werden kann. *Bl.*

Paul Strüver. Bestimmung des für Desinfectionszwecke mittelst Lampen oder durch Formalin bezw. Holzin erzeugten Formaldehyds [4]). — Verfasser hat zunächst eine Lampe, bei der der Methylalkohol durch glühendes Platin in Formaldehyd verwandelt wird, geprüft und gefunden, dafs nur 2,5 bis 2,8 Proc. des Methylalkohols zu Formaldehyd oxydirt werden. Der Formaldehyd wurde in Ammoniak geleitet, wobei Hexamethylamin gebildet wird. Letzteres wurde entweder quantitativ bestimmt oder es wurde aus dem Verbrauch des als Absorptionsflüssigkeit dienenden Ammoniaks auf titrimetrischem Wege die Menge des gebildeten Formaldehyds ermittelt. Mit dem Tollens'schen Apparate, der für den Gebrauch in der Praxis zu unhandlich sein dürfte, gelang es Verfasser nur im höchsten Falle 9,28 Proc. des Methylalkohols in Formaldehyd überzuführen. Mit der Lampe von Dieudonné Krell wurde annähernd die gleiche Ausbeute erzielt. Verfasser hat nun schliefslich Desinfectionsversuche in einem eisernen Schranke von ca. 1 cbm Rauminhalt mit Formaldehyddämpfen, die er mittelst der Dieudonné'schen Lampe erzeugte, angestellt. Im gut verschlossenen Schrank konnten nach 24 Stunden von

---

[1]) Analyst 22, 5. bis 6. Jan.; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 441—442. — [2]) JB. f. 1896, S. 2212. — [3]) Bull. Pharm. de Lyon; Ref.: Rép. Pharm. [3] 9, 450; Chemikerzeit. 21, Rep. 254. — [4]) Zeitschr. Hyg. 25, 356—388.

dem anfangs vorhandenen Formaldehyd nur noch 41 Proc. nachgewiesen werden. Für einen Raum von 1 cbm reichen schon 3,8 g Formaldehyd aus, um Cholera-, Diphtherie-, Typhusbacillen, Bact. coli, Streptococcen abzutödten. Es müssen zu diesem Zwecke 60 ccm Methylalkohol verwendet werden. Für Milzbrandsporen ist die doppelte Menge nöthig. Zur Desinfection kleinerer Räume ist es vortheilhafter, Formalin durch einen Sprayapparat zu zerstäuben, während man gröfsere Räume, wie Zimmer, mittelst des von Trillat angegebenen Apparates desinficirt. Bei dem letztgenannten Apparate bedient man sich des in einem Autoclaven befindlichen *Formochlorals*. Die Desinfectionsleistung des *Holzins* schliefslich kommt derjenigen des Formalins und des Formochlorals gleich, nur kann man gröfsere Räume mit einem Apparate allein nicht desinficiren. *Tr.*

Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins veröffentlichte G. Cohn[1]) eine Mittheilung, welche keine neuen experimentellen Angaben über diese Base enthält. Die vom Verfasser aufgestellte Formel, nach welcher das Hexamethylentetramin den Ammoniakabkömmling einer Methylenarabinose,



darstellt, ist nicht ernsthaft zu discutiren, da sie in unvereinbarem Widerspruch steht mit mehreren sicher festgestellten Thatsachen, insbesondere mit der glatten Aufspaltung der Base durch Mineralsäuren in ihre Componenten Ammoniak und Formaldehyd. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dafs im Hexamethylentetramin keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-, sondern nur Kohlenstoff-Stickstoffbindungen anzunehmen sind, wie es alle bisherigen Formulirungen übereinstimmend zum Ausdruck bringen. *Dd.*

Marcel Delépine[2]) hat das *Diäthylformocarbothialdin* dargestellt. — Läfst man den *Körper*, $CH_2{=}N{-}C_2H_5$, oder besser dessen dreifaches Polymere, $(CH_2{=}N{-}C_2H_5)_3$, in Reaction treten mit Schwefelkohlenstoff, so resultirt das *Diäthylformocarbohialdin*, $CS_2(CH_2{=}NC_2H_5)_2$, welches aus absolutem Alkohol in Form weifser Krystalle hinterbleibt. Die Krystalle schmelzen bei 75°, erstarren bei 55°, zeigen aber bei wiederholtem Schmelzen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt. Mit Jodmethyl liefert das Thialdin geringe Mengen eines oberhalb 200° siedenden Körpers, wahrscheinlich $(CH_3S)_2C{=}NC_2H_5$. *Sm.*

---

[1]) J. pr. Chem. 56, 345—352. — [2]) Bull. soc. chim. 15/16, 899.

Marcel Delépine. Sur l'aldéhydate d'ammoniaque[1]. — Das Ammoniakaldehydat, das bisher als Hydroxyäthylidenamin aufgefafst wurde, ist das *Hydrat des Aethylidenimins*, $C_2H_5N.H_2O$. Das *Aethylidenimin*, $(CH_3-CH=NH)_3$, entsteht unter Abspaltung von Wasser beim Stehenlassen des Ammoniakaldehydats im Vacuum über Schwefelsäure, es bildet schöne, farblose Krystalle, die gegen 85° schmelzen, bei 123 bis 124° sieden und von Wasser, sowie von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden, während das Ammoniakaldehydat in Chloroform, Benzol und Xylol unlöslich ist. Das *Pikrat* des *Aethylidenimins*, $C_6H_2(NO_2)_3OH(C_2H_5N)_3 + C_2H_5OH$, entsteht beim Mischen einer lauwarmen, gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol mit alkoholischen Lösungen des Ammoniakaldehydats oder des Aethylidenimins in langen, schön gelben Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. *Se.*

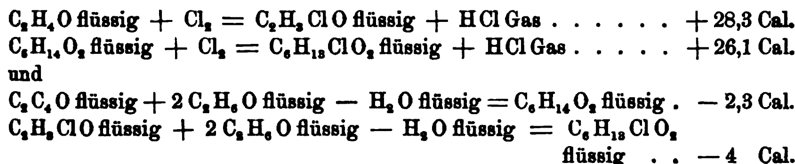
Louis Simon. Un réactif coloré de l'aldehyde ordinaire[2]. — Eine wässerige verdünnte Lösung von Aldehyd wird mit einigen Tropfen einer wässerigen *Trimethylaminlösung*, dann mit einigen Tropfen einer verdünnten, kaum gefärbten Lösung von *Nitroprussidnatrium* versetzt. Es entsteht allmählich eine schöne blaue Färbung, die nach 15 Minuten wieder verschwindet. Es läfst sich so Aldehyd in einer Verdünnung von $^1/_{10000}$ noch mit Sicherheit nachweisen. Diese Reaction ist charakteristisch für den *Aethylaldehyd*, andere Aldehyde, sowie ketonartige Verbindungen geben sie nicht. Auf Zusatz von Essigsäure verschwindet die Blaufärbung, ebenso auf Zusatz von Ammoniak, so dafs eine Verwechselung dieser Aldehydreaction mit der Blaufärbung, welche die Pyruvinsäure und ihre Abkömmlinge mit Ammoniak und den Aminen in Gegenwart von Nitroprussidnatrium liefern[3], nicht zu befürchten ist. *Se.*

Emil Fischer u. Georg Giebe. Darstellung der Acetale[4]. — Diese neue Methode zur Darstellung der Acetale beruht auf der Einwirkung sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure auf Aldehyde. Es gelingt so, viele Aldehyde der aliphatischen und der aromatischen Reihe leicht und mit guter Ausbeute in Acetale umzuwandeln. *Diäthylacetal* (Siedep. 102 bis 104°) bildet sich bei 18stündigem Stehenlassen einer Mischung von 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, der 1 Proc. trockene Salzsäure enthält. Das Reactionsproduct wird mit dem gleichen Volumen verdünnter Pottaschelösung versetzt, das sich abscheidende Oel in Aether gelöst,

[1]) Compt. rend. 125, 951. — [2]) Daselbst, S. 1105—1107. — [3]) Daselbst, S. 534. — [4]) Ber. 30, 3053—3059.

die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Auf analoge Weise wird *Propiondiäthylacetal* und *Oenanthodiäthylacetal*, $C_6H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. unter 774 mm Druck 204 bis 205°, spec. Gew. 0,836 bei 17°), hergestellt. — *Dimethylmethylal* entsteht beim Erwärmen von feingepulvertem Paraformaldehyd mit der $2^1/_2$ fachen Menge salzsäurehaltigem Methylalkohol oder beim Stehenlassen einer Mischung der käuflichen 35- bis 40 proc. Formaldehydlösung mit 2 proc. methylalkoholischer Salzsäure und Chlorcalcium. — *Glycoldimethylacetal*, $HO.CH_2.CH(OCH_3)_2$ (Siedep. 158 bis 159° unter 749 mm Druck), bildet sich beim Auflösen von Glycolaldehyd in salzsäurehaltigem Methylalkohol nach zweitägigem Stehen. *Acroleïn* wird durch alkoholische Salzsäure in *Triäthoxypropan*, $C_2H_5O.C_2H_4.CH(OC_2H_5)_2$, *Dibrompropanal (Acroleïndibromid)* in das *Diäthylacetal* eines *Aethoxybrompropanals*, $C_2H_3Br(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep. 103 bis 104° unter 14 mm Druck, spec. Gew. 1,185 bei 15°), übergeführt. — *Benzdiäthylacetal* läſst sich nur durch 60 stündiges Erwärmen einer Mischung von Benzaldehyd (1 Thl.) und 1 proc. alkoholischer Salzsäure (5 Thle.) herstellen. Der noch unveränderte Antheil des Benzaldehyds wird durch Schütteln mit wässeriger Hydroxylaminlösung in Benzaldoxim übergeführt, Natronlauge zugesetzt und das Acetal mit Petroleumäther ausgezogen. Die Acetale der Nitrobenzaldehyde bilden sich schon bei 24 stündigem Stehenlassen der Nitrokörper mit 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure. Das *p-Nitrobenzdimethylacetal* siedet unter 774 mm Druck bei 294 bis 296°, es riecht blumenartig und erstarrt bei sehr starker Abkühlung zu einer bei 23 bis 25° schmelzenden Masse. Das *o-Nitrobenzdimethylacetal*, ein schwach grünlich-gelbes Oel, siedet unter 11 mm Druck unzersetzt bei 138 bis 139°. Mit fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, erstarrt es, ebenso wie das nachstehend erwähnte *Anisdimethylacetal*, $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3)_2$, zu einer weiſsen krystallinischen Masse. Das Anisdimethylacetal bildet sich ebenso schwierig aus Anisaldehyd, wie das Benzdiäthylacetal aus Benzaldehyd. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 253° unter 764 mm Druck und dem spec. Gew. 1,078 bei 14°. — Das *Piperonaldimethylacetal* entsteht bei 40 stündigem Erhitzen von Piperonal mit 1 proc. methylalkoholischer Salzsäure auf 100°, es siedet unter 757 mm Druck bei 271 bis 272°, und riecht angenehm, aber nicht besonders charakteristisch. Aus den aromatischen Oxyaldehyden (Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin) konnten die entsprechenden Acetale nach der vorstehend angegebenen Methode nicht gewonnen werden. *Se.*

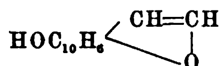
Paul Rivals[1]) berichtete über das *Acetal* und das *Monochloracetal*. — Er bestimmte die Bildungswärme von Acetal = + 125,6 Cal. und von Monochloracetal = + 129,7 Cal. und stellt folgende Relationen auf:



C_2H_4O flüssig + Cl_2 = C_2H_3ClO flüssig + HCl Gas . . . . . . +28,3 Cal.
$C_6H_{14}O_2$ flüssig + Cl_2 = $C_6H_{13}ClO_2$ flüssig + HCl Gas . . . . . +26,1 Cal.
und
C_2C_4O flüssig + 2 C_2H_6O flüssig — H_2O flüssig = $C_6H_{14}O_2$ flüssig . —2,3 Cal.
C_2H_3ClO flüssig + 2 C_2H_6O flüssig — H_2O flüssig = $C_6H_{13}ClO_2$ flüssig . . —4 Cal.

Es scheint also die Einführung von Chlor in den Aldehyd keinen merkbaren thermischen Einfluſs auf die Bildung der Aethylderivate des Aldehyds auszuüben. *Sm.*

Julius Hesse. Ueber einige Derivate des Acetals[2]). — Verfasser hat durch Einwirkung von Chloracetal auf die Naphtole Furanderivate erhalten. Er lieſs zu diesem Zwecke äquimolekulare Mengen von Naphtol, alkoholisches Kali in 10 proc. Lösung und Chloracetal 10 Stunden im Rohr bei 200° auf einander einwirken. Der Röhreninhalt wurde mit Natronlauge gewaschen, ausgeäthert und destillirt. Ausbeute 50 Proc. Die erhaltenen Körper der Constitution



addiren 1 Mol. Chlor oder Brom, geben mit concentrirter Schwefelsäure grüne, durch Natronlauge in Braun umschlagende Lösungen und sind in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz löslich. α-Naphtofurfuran, weiſse Blättchen, unlöslich in Wasser, Schmelzp. 59°, Siedep. 288°; β-Naphtofurfuran, Schmelzp. 65°, Siedep. 280°. Verwendet man an Stelle der alkoholischen Kalilauge Natriumalkoholat, so erhält man Naphtoxylacetal. Hier braucht man nur drei Stunden zu erhitzen. Der Körper $C_{10}H_7O.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2$, gelbes Oel, siedet bei 240° und 60 mm, erstarrt noch nicht bei — 15°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Aldehydhydrat. Phenol und Kresol liefern, unter den gleichen Bedingungen mit Choracetal condensirt, einerlei ob bei Gegenwart von alkoholischer Lauge oder Alkoholat, immer nur Oxylacetale. Das p-Kresoxylacetal, $C_7H_7OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, mit Wasserdämpfen flüchtig, Siedep. 262

[1]) Compt. rend. 122, 1488. — [2]) Ber. 30, 1438—1442.

bis 263°, geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in sein Aldehydhydrat über, $C_7H_7OCH_2CHO + H_2O$, lange Nadeln vom Siedep. 65°, von aromatischem Geruch und in Wasser und den meißten Solventien löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure Violettfärbung unter Verharzung. Das Hydratwasser entweicht unter 50 mm Druck bei 60°. Bei 175° destillirt dann der freie Aldehyd als gelbliche Flüssigkeit über, der aber immer noch etwas Hydrat enthält. Die wässerige Lösung des Hydrats reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling's Lösung. Sein Hydrazon bildet Nadeln vom Schmelzp. 106°; sein Oxim, $C_7H_7O.CH_2.CH:NOH$, bildet sich beim Stehenlassen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Feine Nadeln, aus Alkohol, Aether, Ligroin, Petroläther rhombische Tafeln vom Schmelzp. 68°. Durch Kochen mit Silberoxyd wird das Hydrat zur p-Kresoxylessigsäure oxydirt. Die m-Kresolderivate sind denen des p-Kresols ganz ähnlich. m-Kresoxylacetal, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, Siedep. 262 bis 263°; Aldehydhydrat, Schmelzp. 56°; Hydrazon, gelbe Nadeln, Schmelzp. 72°; Oxim, weifse Nadeln, Schmelzp. 82°. Das Chloratom im Chloracetal gegen die Cyangruppe zu vertauschen, gelang nicht. Einwirkung von molekularem Silber auf Monohalogenacetal führte nur zu Zersetzungen. Einwirkungsversuche von Chloracetal auf Natriummalonsäureester sowie Natriumacetessigester waren ohne Erfolg. Jodacetal war ebenso wenig reactionsfähig. Das Jodacetal hierzu wurde durch tagelanges Eintragen von 20 g Jod in 8 g feingepulverter Jodsäure und 30 g Acetal bei 10 bis 15° erhalten. Das Monojodacetal, $JCH_2CH(OC_2H_5)_2$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von der Dichte 1,4944 bei 15° und dem Siedep. 190° (unter Zersetzung) bei gewöhnlichem, und dem Siedep. 100° bei 10 mm Druck. *Ldt.*

Wachhausen. Zersetzende Einwirkung von Paraldehyd auf Jodverbindungen [1]). — Jodkaliumlösung und Paraldehyd gemischt bringt eine braune Färbung hervor, die von ausgeschiedenem Jod herrührt. Diese Reaction ist zwar langsam, aber empfindlicher als diejenige mit Chlor, Eisenchlorid oder Jod läfst sich so noch bei einer Verdünnung von 1:1000000 nachweisen. *Ldt.*

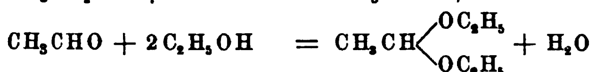
A. Trillat. Sur le chloral au point de vue industriel [2]). — Bildungsweise des Chlorals. Die Einwirkung von Chlor auf Alkohol vollzieht sich nach Verfasser in mehreren Phasen, für die folgende Gleichungen aufgestellt werden:

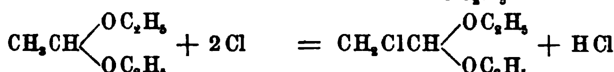
---

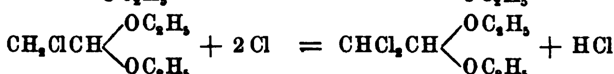
[1]) Deutsche Chemikerzeit. 12, 77; nach Pharm. Zeitg. 11, 97. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 230—234.

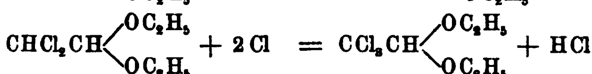


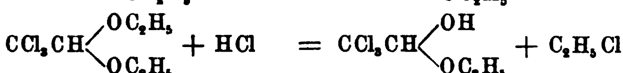
$$CH_3CH_2OH + 2Cl = CH_3CHO + 2HCl$$

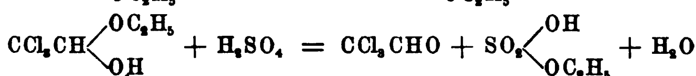












Das Chloral tritt dann mit 1 Mol. Wasser zu Chloralhydrat zusammen. Bei der praktischen Darstellung sind drei verschiedene Phasen zu unterscheiden: 1. Die Darstellung des Chloralalkoholats. 2. Umwandlung des Alkoholats in Chloral. 3. Umwandlung des Chlorals in Chloralhydrat. Verfasser giebt dann eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Processe, ohne dabei wesentlich Neues mitzutheilen. — Das Chloralalkoholat, welches häufig mit dem Chloralhydrat verwechselt wird, ist in Wasser weniger löslich als Chloralhydrat. Seine Krystalle schmelzen bei 46° und werden durch Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz zerlegt. — Chloralhydrat schmilzt bei 57° und verflüchtigt sich bei 97,5°. Es soll kein Chloralalkoholat enthalten. *Mt.*

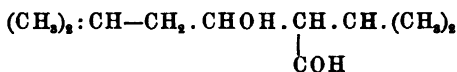
J. W. Mallet. Note on a some what remarkable case of the rapid polymerisation of chloral[1]). — Eine *Chloral* enthaltende, luftdicht verschlossene Glasflasche wurde in Folge der Bildung von *Metachloral* über Nacht in kleine Stücke zertrümmert. Das Chloral war über ein Jahr in derselben Flasche aufbewahrt und ursprünglich ganz klar gewesen. Es enthielt aber wahrscheinlich Spuren von Schwefelsäure und kurze Zeit vor dem Vorfall einige Flocken von Metachloral. *Se.*

J. Lesinsky und Ch. Gundlich. Verhalten von Chloralhydrat gegen Ammoniumsulfid[2]). — Die Verfasser machten darauf aufmerksam, dafs beim Behandeln von Chloralhydrat in wässeriger Lösung mit einer Ammoniumpolysulfidlösung ein Niederschlag

[1]) Chem. News 76, 280. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 606—606.

entsteht, welcher je nach den Versuchsbedingungen roth, gelb oder braun gefärbt ist. Die Natur desselben ist noch nicht aufgeklärt. *Wt.*

Leopold Kohn. Ueber Condensationsproducte des Isovaleraldehyds. II. Das Valeraldol [1]). — Bei dem Versuche, den Körper $(C_5H_{10}O)_n$ [2]) darzustellen, wurde ein anderes Polymeres erhalten und untersucht. Durch Zutropfenlassen von alkoholischem Kali (10 g 10 proc.) zu Valeral (5 g) bei 10 bis 15° bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs wurde ein Oel vom Siedep. 120° bei 18 mm erhalten, das neutral reagirt und sich an der Luft nicht oxydirt. Aus den folgenden Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dafs es ein Valeraldol der Constitution



ist. Da seine Darstellung auf die angegebene Weise leicht mifsräth, wenn man etwas zu viel alkoholisches Kali angewandt oder nicht genügend gekühlt oder nach dem Einträufeln nicht sofort neutralisirt hat, so wurden frühere Literaturangaben nachgeprüft und dabei gefunden, dafs die Darstellung des Aldols am einfachsten durch Eintragen von festem Kali in Valeral unter Kühlung und alsbaldiger Verdünnung und Neutralisirung geschieht. Das sich als Oel abscheidende Aldol kann ohne Weiteres verarbeitet werden. Hierbei vermeidet man eine Destillation, wobei immer starke Verluste dadurch entstehen, dafs das Aldol sich unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Isopropylisobutylacroleïn verwandelt. Dieser Wasseraustritt ist auch durch Stehenlassen mit Alkalien und Säuren zu bewirken. Auch bei der Darstellung des Oxims konnte ein dem Aldol entsprechendes Oxim bei 169° und 25 mm erhalten werden; dasselbe ging aber bei weiterer Destillation in das Oxim des ungesättigten Aldehyds über. Durch Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung wurde eine schwer fest werdende Säure erhalten vom Schmelzp. 57°, welche als Isopropylisobutylhydracylsäure aufzufassen ist. Diese Säure glaubten Hantzsch und Wohlbrück [3]) schon einmal aufgefunden zu haben. Ihre Eigenschaften stimmen jedoch nicht mit der hier gefundenen überein, und da auch andere Chemiker zu Resultaten gelangt sind, die von denen Hantzsch's abweichen, so ist der Säure von Hantzsch eine andere Constitution zuzuschreiben. Acetylirungsversuche, desgleichen Reductionsversuche

[1]) Monatsh. Chem. 18, 189—198. — [2]) JB. f. 1896, S. 665. — [3]) JB. f. 1887, S. 1756.

mifslangen. Jedenfalls bewirkten die angewandten Reagentien hauptsächlich Wasserabspaltung. Das eingangs erwähnte Product $(C_5H_{16}O)_n$ scheint Reychler[1]) in den Händen gehabt zu haben, als er Valeral und Pottasche vier Stunden erhitzte. Daneben erhält man aber aufserdem noch den Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$. *Ldt.*

A. Reychler. Note sur les produits de condensation de l'aldehyde isovalérianique[2]). — Reychler hat die Versuche von Gaefs und Hell[3]) über Condensation des Isovaleraldehyds wiederholt, aber die Rectificationen im Vacuum ausgeführt. Er gelangte zwar auch zu einem Körper von ähnlichem Siedepunkt wie diese, dem er nach Analyse, Gefrierpunktserniedrigung, Molekularberechnung nach Traube etc. die Formel $C_{10}H_{20}O_2$ geben konnte, konnte es aber als Aldol, als welches er es anspricht, nicht bestimmen, da er weder Silberspiegel noch Oximreaction etc. hervorrufen konnte. *Ldt.*

Henry B. Hill and Eugene T. Allen. On certain Derivatives of Brommaleic and Chlormaleic Acid Aldehydes[4]). — Limpricht (Ann. Chem. 165, 287) erhielt durch die Einwirkung von wässerigem Brom auf Brenzschleimsäure eine krystallinische Verbindung: $C_6H_4O_3$, die er für den Halbaldehyd der Fumarsäure hielt. Den Verfassern gelang es bei Wiederholung dieses Versuches nicht, einen festen Körper zu bekommen, sondern sie erhielten eine syrupöse Masse, die Aldehydreactionen gab. Mit Hydroxylaminchlorhydrat entstand aus diesem Product eine kleine Menge Oxim eines bromhaltigen Säurealdehyds. In gröfserer Ausbeute konnte dieser Körper erhalten werden, wenn man Brenzschleimsäure statt mit 2 mit 3 Mol. Brom behandelte. $C_5H_4O_3 + 3Br_2 + 2H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 5HBr$. Aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes erhält man mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, das von den beigemengten Verunreinigungen durch kurzes Erwärmen mit wenig Wasser befreit wurde. Das Brommaleïnsäurealdoxim, $C_4H_4BrNO_3$, krystallisirt in kleinen, kurz abgestumpften Prismen, die bei 143° unter Explosion schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird das Oxim wenig angegriffen, beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° wird es in das saure Ammoniumsalz der Brommaleïnsäure, $C_4H_3BrO_4$, Schmelzp.

---

[1]) Siehe nachstehendes Referat. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 970—973. — [3]) Ber. 8, 369. — [4]) Amer. Chem. J. 19, 650—667.

127 bis 129°, verwandelt; das Baryumsalz dieser Säure, $BaC_4HBrO_4 . 2^1/_2 H_2O$, bildet kugelige Aggregate. Die Brommaleïnsäure direct aus dem Reactionsproducte der Brenzschleimsäure mit Brom abzuscheiden, gelang nicht. Von dem Brommaleïnsäurealdoxim wurden folgende Salze hergestellt: Baryumsalz, $Ba(C_4H_3BrNO_3)_2 . 4H_2O$, lange, glasige, spröde Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser sind. Bleisalz, $Pb(C_4H_3BrNO_3)_2$, ist wenig löslich in kaltem Wasser, aus heifsem krystallisirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Das Silbersalz bildet weifse mikroskopische Nadeln. Der Methylester des Brommaleïnsäurealdoxims, $C_4H_3BrNO_3CH_3$, entsteht durch Erwärmen der Lösung des Aldoxims in Methylalkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure und bildet farblose Nadeln, die bei 152 bis 153° schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in heifsem Benzol, Aether, Ligroin. — Brommaleïnsäureanhydrid, $C_4H_2BrNO_2$, erhält man, wenn man das Aldoxim in wenig Schwefelsäure löst und die klare Lösung unter Abkühlen in wenig kaltes Wasser giefst; dünne Nadeln, Schmelzp. 82 bis 83°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Substanz und wenig über 83° geht sie in Brommaleïnimid über. Das Anhydrid entsteht auch mit concentrirter Salzsäure, dagegen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht. In Alkalicarbonat löst es sich langsam unter Zersetzung. — Das Mucochloroximanhydrid, $C_4HCl_2NO_2$, entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung aus Mucochloroxim; es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Aggregaten dicker, schiefer Tafeln, die bei 76 bis 77° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Benzol, wenig löslich in Aether und kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht in heifsem Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. — Brommaleïnimid, $C_4H_2BrNO_2$, entsteht nicht direct aus Brommaleïnsäurealdoxim, sondern aus dem Anhydrid des Oxims durch vorsichtiges Erhitzen; es schmilzt bei 149 bis 150°. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehen aus dem Brommaleïnsäurealdoxim folgende Producte: Bromammonium, Brommaleïnsäure und in Folge Addition bei längerem Stehen Dibrombernsteinsäure. Die letztere entsteht auch, wenn man in die Lösung des Oxims in Eisessig, der mit 20 Proc. Essigsäureanhydrid versetzt ist, Bromwasserstoff einleitet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in jene Lösung entsteht Chlorbrombernsteinsäure, $C_4H_4BrClO_4$, in Form von durchsichtigen, rechtwinkelig abgestumpften Prismen, die sich bei 170° zersetzen, ohne zu schmelzen; sie sind löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether, schwer löslich in Chloroform und Ligroin. Während das Oxim

weder mit Salzsäure noch mit Bromwasserstoffsäure directe Additionsproducte giebt, entstehen solche leicht aus dem Methylester. Sättigt man die methylalkoholische Lösung des Esters mit Salzsäure, so erhält man den Methylester des Chlorbrombernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4ClBrNO_3 . CH_3$; lange, dünne, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 167 bis 168°, löslich in heifsem Wasser, durch längeres Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht der Methylester des Dibrombernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4Br_2NO_3 . CH_3$; kleine, flache Prismen, Schmelzp. 161 bis 162°. Brom wird von Brommaleïnsäureester in Chloroformlösung bei Ausschlufs von Wasser bei 75 bis 80° ebenfalls addirt unter Bildung von Tribrombernsteinsäurealdoxim, $C_4H_4Br_3NO_3$; rechtwinkelige Tafeln, die an der Luft trübe werden und zwischen 130 und 150° schmelzen und unlöslich sind in Chloroform. Eine Lösung von Tribrombernsteinsäurealdoxim in warmem Wasser zersetzt sich und es entsteht Dibromacroleïnoxim, $C_3H_3Br_2NO$, nach der Gleichung: $C_4H_4Br_3NO_3 = C_3H_3Br_2NO + CO_2 + HBr$. Aus Ligroin bildet dies Oxim dünne Nadeln vom Schmelzp. 104°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Es löst sich auch in Alkalien, aber nicht in Alkalicarbonaten. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Dibromacroleïnoxim, schneller erfolgt diese Zersetzung durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Verbreitung eines scharfen Geruchs nach Acroleïn. Destillirt man das Zersetzungsproduct mit Wasserdampf, so bleibt im Rückstand Hydroxylamin und etwas Dibrommaleïnsäure. Aus dem Destillat, das Aldehydreactionen gab, fällte salzsaures Hydroxylamin Dibromacroleïnoxim vom Schmelzp. 104°. Der Aldehyd selbst liefs sich aus der Lösung nicht isoliren. Feuchtes Silberoxyd oxydirt den Aldehyd zu einer Säure, die wahrscheinlich α-β-Dibromacrylsäure ist. Dieselbe bildet dicke Prismen vom Schmelzp. 83 bis 84°. Es ist bemerkenswerth, dafs aus dem Tribrombernsteinsäurealdoxim so eine Dibromacrylsäure entsteht, die der aus Tribrombernsteinsäure selbst erhaltenen isomer ist. Den Dichlormaleïnsäurealdehyd herzustellen, gelang nicht, sein Oxim dagegen erhält man verhältnifsmäfsig leicht, wenn man Brenzschleimsäure in concentrirter Salzsäure suspendirt und unter Kühlung mit fein gepulvertem Mangandioxyd versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt, verdünnt und mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung bildet eine zähe, unkrystallinische Masse, die leicht in das Chlormaleïnsäurealdoxim übergeführt werden kann. Dasselbe schmilzt

bei 150° unter Zersetzung, beim Erhitzen mit Wasser auf 110° entsteht Chlormaleïnsäure vom Schmelzp. 111°. Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $BaC_4HClO_4\ 2H_2O$. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus dem Oxim leicht das Anhydrid, $C_4H_2ClNO_2$, das glänzende, durchsichtige Schuppen vom Schmelzp. 58° bildet und unlöslich in Ligroin, löslich in allen anderen Lösungsmitteln ist. Der Methylester des Chlormaleïnsäurealdoxims, $C_4H_3ClNO_3.CH_3$, entsteht beim Kochen der Lösung des Oxims in Methylalkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure. Der Ester bildet dünne, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 130° und ist löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sättigt man eine Lösung des Oxims in Methylalkohol unter Kühlung mit Salzsäuregas, so hat sich nach einigen Tagen der Methylester des Dichlorbernsteinsäurealdoxims, $C_4H_4Cl_2NO_3.CH_3$, gebildet; Schmelzp. 135°, leicht löslich in Alkohol. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf eine methylalkoholische Lösung des Oxims entsteht ein bei 145° schmelzender Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber ohne Zweifel der Methylester eines Chlorbrombernsteinsäurealdoxims und der oben beschriebenen Verbindung isomer ist. *Bru.*

Adolf Baeyer. Ueber den Doppelaldehyd der Korksäure [1]. — *Sebacinsäure* wird nach Auwers und Bernhardi [2]) bromirt und durch Kochen mit Barytwasser in *dioxysebacinsaures Baryum* [3]) übergeführt, dieses (1 Mol.) mit Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und 25 proc. Phosphorsäure gemischt. Beim Durchleiten von Wasserdampf findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt, das Destillat wird durch Hydroxylaminchlorhydrat krystallinisch gefällt. Nach Beendigung der Reaction wird es mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether ausgezogen. Dieser hinterläfst beim Abdestilliren ein farbloses Oel, den *Doppelaldehyd der Korksäure* (Octandial), $CHO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$, das im Vacuum unter 30 mm Druck gröfstentheils bei 140 bis 145° übergeht. Das Destillat erstarrt schnell zu einer kautschukartigen, allmählich steinhart werdenden Masse von der Zusammensetzung des Octandials. Der neue Aldehyd polymerisirt sich also sehr schnell, er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 230 bis 240° unter theilweiser Zersetzung, riecht wie Oenanthol und zeigt alle Aldehydreactionen. Seine *Hydroxylaminverbindung*, $C_8H_{14}(NOH)_2$, wird durch Hydroxylaminchlorhydrat aus der wässerigen Lösung des

---

[1]) Ber. 30, 1962—1965. — [2]) JB. f. 1891, S. 1586, 1589. — [3]) JB. f. 1887, S. 1845 (Dioxysebacinsäure).

Korksäuredoppelaldehyds als krystallinischer Niederschlag gefällt, aus heifsem Wasser umkrystallisirt bildet sie ein aus verwachsenen Prismen bestehendes Krystallpulver vom Schmelzp. 150 bis 155°. Die *Semicarbazidverbindung*, $C_8H_{14}(=N.NH.CO.NH_2)_2$, fällt aus der wässerigen Lösung des Aldehyds auf Zusatz von salzsaurem Semicarbazid in kugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 183 bis 185° aus. Durch Kaliumpermanganat wird der Doppelaldehyd der Korksäure leicht zu *Korksäure* oxydirt. Durch Erhitzen, sowie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der polymerisirte Aldehyd wieder in den einfachen übergeführt. *Se.*

Ketone.

O. Porsch. Verbesserungen an Apparaten zur Herstellung von Aceton [1]). Engl. Pat. Nr. 5255. — Der Apparat, den Verfasser verwendet, besteht aus einem Mischkessel mit Doppelboden, dessen Zwischenraum mit geschmolzenem Blei ausgefüllt ist, das auch in diesem Zustande erhalten wird durch die Hitze eines das Mischgefäfs umgebenden Ofens. Der Vortheil, welcher mit der Anwendung dieses Apparates verbunden ist, besteht darin, dafs jede Ueberhitzung des Inhaltes und jede Temperaturschwankung während der Acetonbildung vermieden und so ein an Aldehyd und höheren Ketonen freies Product gewonnen wird. In einem solchen Apparate werden Acetate bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalkhydrat der trockenen Destillation unterworfen; nachdem etwa 12 Proc. des Acetons überdestillirt sind, wird überhitzter Dampf eingeblasen, um das Abtreiben der noch bei der Masse zurückgebliebenen Antheile zu beschleunigen. Die Acetondämpfe werden condensirt zu dem Rohaceton, das mit der zehnfachen Menge Wasser gemischt und an einem kalten Orte der Ruhe überlassen wird. Der an der Oberfläche sich ansammelnde Theer wird durch Abgiefsen entfernt und die klare, wässerige Acetonlösung in einer Colonne fractionirt. Die ersten und letzten Destillate werden gesondert aufgefangen, die mittleren, 90 bis 96 Proc. Aceton enthaltenden Antheile werden nochmals rectificirt. Wenn durch eine jodometrische Bestimmung sich ergiebt, dafs der Gehalt an Aldehyd gröfser als 0,1 Proc. ist, so wird das Aceton durch rothglühende Röhrchen in Gasform hindurchgeleitet und dann wieder condensirt. Hierdurch werden die höheren Ketone

---

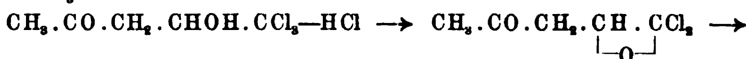
[1]) Chem. Ind. 20, 162.

gespalten. Die Ausbeute beträgt aus dem käuflichen Kaliumacetat etwa 25 Proc. Aceton. Siedep. 58°. Das Product dient zur Darstellung von rauchlosem Pulver. *Kb.*

Lyman F. Kebler. Verbesserung des Squibb'schen Verfahrens der Acetonbestimmung [1]). — Verf. ändert die Squibb'sche [2]) Methode derart ab, dafs durch Anwendung von Ueberschufs und Zurücktitriren der Thiosulfatlösung die Tüpfelprobe unnöthig wird. *Bl.*

A. Fagard. Verbindung von Aceton mit Baryumbisulfit [3]). — Dieser Körper, $2C_3H_6O, Ba(SO_3H)_2, H_2O$, wird dargestellt durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Mischung von Baryumhydroxyd, Wasser und Aceton. Das Baryumhydroxyd löst sich unter Wärmeentwickelung und das Additionsproduct scheidet sich beim Abkühlen aus. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, welche der Borsäure ähneln. Die entsprechende Strontiumverbindung ist wasserfrei und bildet kleine Nadeln. *Hr.*

Peter Uschakoff. Untersuchung über Einwirken von Kalilauge auf das Chloralaceton [4]). — Chloralaceton, $CH_3.CO.CH_2.CHOH.CCl_3$, wurde beim Kochen von Aceton und Chloral mit Eisessig erhalten. Favorsky hat den Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Kalilauge auf Chloralaceton wie folgt ausgedrückt. 1. Die Wirkung des Alkalis richtet sich auf die Gruppe $-CCl_3$ und das secundäre Alkoholradical:



$$CH_3.CO.CH_2.CHOH.CCl_3 - HCl \rightarrow CH_3.CO.CH_2.\underset{|__O__|}{CH.CCl_2} \rightarrow$$

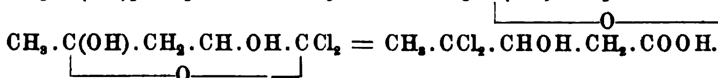


$$CH_3.CO.CH_2.CHCl.COCl + H_2O \rightarrow HCl + CH_3.CO.CH_2.CHCl.COOH.$$

Die α-Chlorlävulinsäure geht unter Verlust von Salzsäure in $CH_3CO.CH{=}CH.COOH$, *Acetylacrylsäure*, über [5]). 2. Das Alkali greift die Gruppe $-CCl_3$ und den Hydratrest der Carboxylgruppe an:



$$CH_3.C(OH)_2.CH_2.CHOH.CCl_3 - HCl = CH_3.\underset{|______O______|}{C(OH).CH_2.CH.OH.CCl_2};$$



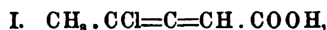
$$CH_3.\underset{|______O______|}{C(OH).CH_2.CH.OH.CCl_2} = CH_3.CCl_2.CHOH.CH_2.COOH.$$

Verfasser sucht durch diese Arbeit Schema 2 zu begründen. Das Chloralaceton wurde langsam unter Kühlung mit 10proc. Kalilauge versetzt und stehen gelassen. Nach Entfernung der unveränderten Substanz mit Aether wurde die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Analysenresultate der

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 316—320. — [2]) JB. f. 1896, S. 2213. — [3]) Pharm. J. 6, II, 145—148; Ref.: Chem. Soc. J. 70, Abstr. I, 39. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 113—118; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1018. — [5]) Königs, Ber. 26, 554; Wislicenus, Ber. 26, 910.

erhaltenen Säure sprechen für die Zusammensetzung $C_5H_5ClO_2$. Die Säure (und ihr Calciumsalz) krystallisirten aus Wasser in farblosen Blättchen. Schmelzp. 171 bis 172°. Das *Calcium*- und *Baryumsalz* ist in Wasser leicht, das *Silbersalz* schwer löslich. Dieselbe Säure entstand auch, als der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen vorgenommen wurde. Dieser von dem Schema 1 verschiedene Verlauf der Reaction ist bedingt durch die Anwendung der 10 proc. Kalilauge, da Königs und Wislicenus 4 proc. Sodalösung verwandten. Die nach Schema 2 entstehende γ-Dichlor-β-oxyvaleriansäure geht unter HCl- und H_2O-Abspaltung in die Säure $C_5H_5ClO_2$ über, für die zwei Constitutionsformeln in Betracht kommen:


I. $CH_3.CCl{=}C{=}CH.COOH$,

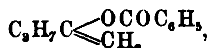

II. $CH_2{=}CCl.CH{=}CH.COOH$.

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Kb.*

Paul C. Freer and Arthur Lachmann. The Action of Sodium upon Methylpropylketone and Acetophenone[1]). — Nach den Untersuchungen von Freer vermögen Aldehyde und Ketone Wasserstoff gegen Natrium zu ersetzen. Die vorliegende Untersuchung bezweckt nun, zu prüfen, ob die Bildung von Natriumsubstitutionsproducten allgemein Carbonylverbindungen zukomme, oder ob nur die niederen Glieder der Acetonreihe solche Natriumverbindungen zu bilden vermögen. Die Verfasser prüften daher die Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon und Acetophenon, und zwar in der Weise, dafs sie eine Mischung des betreffenden Ketons mit Natrium und Benzoylchlorid in Aether zusammenthaten und die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali extrahirten. Der alkalische Auszug und die ätherische Lösung wurden getrennt untersucht. I. Einwirkung von Natrium auf Methylpropylketon. In dem alkalischen Auszuge befand sich viel Benzoësäure, geringe Mengen einer Fettsäure und ein in Alkohol unlösliches festes Polyketon vom Schmelzp. 115°. Da letzteres eine Dibenzoylverbindung ist, die noch sauren Charakter hat, kommt ihr wahrscheinlich folgende Constitution zu:


$$\begin{matrix} H \\ C_3H_7CO \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} COC_6H_5 \\ COC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_3H_7CO{-}C{\lessgtr}\begin{matrix} C(OH) \\ COC_6H_5 \end{matrix}.$$

Im ätherischen Rückstande befanden sich neben unverändertem Methylpropylketon die Benzoylverbindungen des Isoketons:


$$C_3H_7C{\lessgtr}\begin{matrix} OCOC_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix},$$

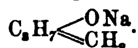
---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 878—890.

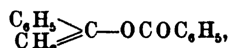
und des Methylpropylcarbinols:



und Salzsäure. Das Natriummethylpropylketon ist sehr unbeständig und hat seiner Benzoylverbindung nach folgende Constitution:



II. Einwirkung von Natrium auf Acetophenon. Hierbei entstand Tribenzoylmethan, Schmelzp. 222°, Benzoësäure und Acetophenonpinakon, farblose Prismen vom Schmelzp. 120,5°, ferner ein Keton, das unter 14 mm Druck bei 180 bis 182° siedete, und viel theerartige Producte. Die Benzoylverbindung eines Isoketons von der Formel:



war nicht nachzuweisen. Dieser Umstand ist wohl dem mehr negativen Charakter dieses Ketons zuzuschreiben. Die Versuche mit Mesityloxyd und Diäthylketon verliefen ergebnifslos. Eine vollständige Erklärung der Reaction zwischen Natriumketonen und Benzoylchlorid glauben die Verfasser noch nicht geben zu können. *Bru.*

Enrico Quenda. Einwirkung von Ammoniak und Cyanessigester auf Aethylidenacetessigester und Acetaldehyd [1]. — Bei der Einwirkung dieser Verbindungen auf einander entstehen in der Kälte drei Körper; zuerst scheidet sich eine über 310° schmelzende Substanz aus, dann eine Verbindung vom Schmelzp. 210 bis 212°, endlich geringe Mengen einer bei 130 bis 131° schmelzenden Verbindung. Die letztgenannte ist der *Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester* von Hantzsch, welcher auch aus Aethylidenacetessigester und Ammoniak allein entsteht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Der Charakter der Verbindung vom Schmelzp. 210 bis 212° ist noch nicht ermittelt. Die über 310° schmelzende Verbindung ist ein Ammonsalz und verdankt ihre Entstehung dem aus der Aethylidenverbindung abgespaltenen Acetaldehyd. Daher entsteht dieses Ammonsalz auch aus Cyanessigester, Ammoniak und Acetaldehyd. Die dem Salz zu Grunde liegende saure Verbindung ist das *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimid*. Es bildet glänzende Blättchen, welche mit $2^1/_2 H_2O$ krystallisiren, wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250 bis 252° schmelzen, mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung geben und

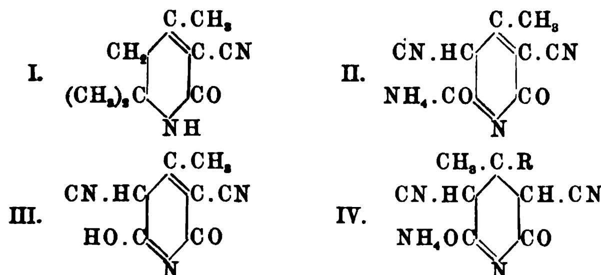
[1] Atti R. Accad. Torino 32, Sep. 14, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 903.

in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Das Ammonsalz krystallisirt mit $2H_2O$, das Baryumsalz mit $4H_2O$. Es wurden ferner noch das Silber-, Kupfer- und Natriumsalz dargestellt und analysirt. *Hr.*

Adalberto Pasquali. Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf fette Ketone[1]). — Nach Guareschi entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Cyanessigester zuerst Diacetonamin und dann ein Derivat des Tetrahydropyridins, dem die Formel I. zukommt. Mit den höheren Homologen des Acetons verläuft die Reaction in einem anderen Sinne; hier entstehen verschiedene Substanzen, je nachdem das Product der Reaction eingedampft oder mit Salzsäure angesäuert wird. Zwei dieser Producte sind in jedem Falle bemerkenswerth. Eines derselben ist in allen Fällen das gleiche, es krystallisirt in Nadeln und entspricht der Formel $C_8H_8N_4O_2$ (II.); das andere Product, in Blättchen krystallisirend, ist in jedem Falle verschieden, es entspricht für:

Normal-Methylhexylketon	der	Formel	$C_{11}H_{15}N_3O$,
Normal-Methylbutylketon	„	„	$C_9H_{11}N_3O$,
Normal-Methylpropylketon	„	„	$C_8H_9N_3O$,
Dimethylketon	„	„	$C_6H_5N_3O$.

Alle die letztgenannten, in Blättern krystallisirenden Verbindungen lösen sich in Ammoniak und zersetzen sich in dieser Lösung rasch, alle unter Bildung des gleichen Productes, nämlich der bereits erwähnten Verbindung $C_8H_8N_4O_2$, welche die Ammoniumverbindung des *β-β-Dicyanmethylglutakonimids* (III.) ist. Das letztere wurde von Grande aus Methyläthylketon und Cyanessigester von Quenda aus Acetaldehyd und Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak bereits erhalten:



[1]) Atti R. Accad. Torino **32**, Sep. 18, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. **68** I, 903.

Vielleicht verläuft die Reaction in der Weise, dafs zuerst das intermediäre Product IV. gebildet wird, welches alsdann unter Abspaltung von KH, d. h. eines Kohlenwasserstoffs, in das Ammonsalz II. übergeht. Die Abspaltung eines Kohlenwasserstoffs konnte in der That in einem Falle nachgewiesen werden. Wird Methylpropylketon und Cyanessigester mit gasförmigem Ammoniak behandelt und das entstehende (intermediäre) Product der Zersetzung unter Quecksilber überlassen, so zeigt das aufgefangene Gas die Reactionen des Propans. — Aus Normal-Methylhexylketon wurden drei Producte erhalten: 1. schwer lösliche Nadeln von hohem Schmelzpunkt, welche dem Ammonsalz II. entsprechen und in die Verbindung III. übergeführt werden können; 2. Blätter der *Verbindung* $C_{11}H_{15}N_8O$, wenig löslich in Wassar, vom Schmelzp. 152°, welche sich in Ammoniak lösen und in dieser Lösung unter Abspaltung von Blausäure und unter Bildung von Verbindung II. zersetzen, und 3. ein *Körper* $C_3H_4N_2O$, wenig löslich in Wasser, welcher sich bei 300° bräunt, ohne zu schmelzen, und mit Cyanacetamid nicht identisch ist. — Aus Methylbutylketon entsteht gleichfalls die Verbindung II. und die Verbindung $C_8H_4N_2O$, aufserdem Blätter der Verbindung $C_9H_{11}N_3O$ vom Schmelzp. 177 bis 178°, welche sich mit Ammoniak in die Verbindung II. zersetzen. — Ebenso entsteht aus Methylpropylketon aufser der Verbindung II. eine *Substanz* $C_8H_9N_3O$ in Blättchen vom Schmelzp. 196 bis 197°, welche gleichfalls mit Ammoniak zerfällt unter Bildung von Blausäure und Verbindung II. — Mit Aceton entstehen Blättchen einer *Verbindung* $C_6H_5N_3O$, welche bei 213 bis 214° schmelzen und sich mit Ammoniak zu einem Product der Formel $C_8H_8N_4O_2$ zersetzen. Die aus dem letzteren durch Salzsäure in geringer Menge abgespaltene Verbindung scheint aber nicht der Formel III. zu entsprechen, da sie schon bei 180 bis 182° schmilzt.

Hr.

Ernesto Grande. Einwirkung des Cyanessigesters auf Methyläthylketon in Gegenwart von Ammoniak [1]). — Wird Methyläthylketon mit Cyanessigester und *wässerigem* Ammoniak behandelt und das Reactionsproduct eingedampft, so erhält man aus dem Rückstand Blättchen vom Schmelzp. 192 und 193° und aus der Mutterlauge eine Verbindung vom Schmelzp. über 260°, welche das Ammonsalz der ersteren darstellt. Beide Substanzen sind noch nicht eingehend untersucht. Werden dagegen Methyl-

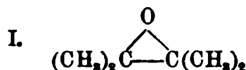
---

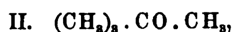
[1]) Atti R. Accad. Torino 32, Sep. 12, S. 21—22; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 903.

äthylketon und Cyanessigester unter Eiskühlung mit *gasförmigem* Ammoniak behandelt, so scheiden sich schliefslich Nadeln aus, welche keinen constanten Schmelzpunkt zeigen, aus Alkohol umkrystallisirt werden können, sich aber mit Wasser zersetzen unter Abscheidung von Blausäure, Aethan und unter Bildung von Ammonsalz des *β-β-Dicyan-γ-methylglutakonimids.* Diese Verbindung ist identisch mit der von Quenda aus Cyanessigester, Ammoniak und Acetaldehyd erhaltenen; sie ist auch von Pasquali mit anderen Ketonen aus Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak erhalten worden. Das Dicyanmethylglutakonimid und eine Reihe seiner Salze, so das Ammonium- und Silbersalz, das Magnesiumsalz mit $4^1/_2 H_2O$ und das Kupfersalz mit $9 H_2O$ krystallisirend, sind analysirt worden. *Hr.*

Carl Glücksmann. Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat [1]). — Verfasser hat die Versuche von Barbaglia und Gucci, Pinakolin aus Calciumisobutyrat darzustellen, wiederholt und findet im Ganzen und Grofsen die Angaben der genannten Forscher bestätigt, nur konnte er die Bildung von Pinakolin nicht wahrnehmen. Er erhielt eine bei 93 bis 94° siedende Fraction, in der er Methylisopropylketon vermuthet, daneben ein zwischen 114 und 116° constant siedendes Oel, dessen Ausbeute circa den fünften Theil des Rohdestillates ausmachte. In diesem bei 114 bis 116° siedenden Oele liegt kein Pinakolin, sondern ein Isomeres des Pinakolins vor von der unitären Formel $C_6H_{12}O$. Aus den Oxydationsproducten, welche die Behandlung des Oeles mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ergab, nämlich Oxalsäure und Isobuttersäure, schliefst Verfasser, dafs ein Keton vorliege, und zwar sieht er dies als *Aethylisopropylketon* an. Zum Schlufs zeigt Verfasser noch, dafs das Calciumisobutyrat bei der trockenen Destillation Pinakolin überhaupt nicht liefert. *Tr.*

M. Délacre. Sur l'hydratation de la pinacoline [2]). — Um zu entscheiden, ob dem Pinakolin, das durch Wasserabspaltung aus dem Pinakon $(CH_3)_2COH . COH(CH_3)_2$ entsteht, Formel I. oder Formel II. zukommt:



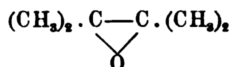


hat Verfasser das Pinakonbromid von Baeyer und das Pinakolinbromid einer genauen Untersuchung unterzogen und gefunden,

[1]) Monatsh. Chem. 16, 897—905. — [2]) Compt. rend. 122, 1002—1005.

dafs die erhaltenen Bromide identisch sind. Alkoholisches Kali ergiebt einen Kohlenwasserstoff, der zwischen 70 bis 75° siedet und nach der Bestimmung mit Brom und Hyposulfit und Jodkalium das Vorhandensein einer Aethylenbindung ergab. Aus beiden Bromiden liefs sich durch Zink und Essigsäure Tetramethyläthylen gewinnen. Pinakolinbromid mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt ergab eine Spur eines Kohlenwasserstoffs mit Acetylenbindung. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. *Mr.*

C. Pomeranz. Zur Kenntnifs des Pinakolins[1]). — Durch Oxydation des Pinakolins mit alkalischer Permanganatlösung entsteht nach den Angaben von Glücksmann eine Ketonsäure, die durch Reduction mit Natriumamalgam in eine Oxysäure, $C_6H_{12}O_3$, Trimethylmilchsäure[2]), übergeht. Nach den Eigenschaften dieser Säure und nach der von Délacre[3]) befürworteten Friedel-Silva'schen symmetrischen Pinakolinformel:



müfste dieser Oxysäure die Constitution der Methylisopropyloxyessigsäure, $(CH_3)_2CH.C.OH.CH_3.COOH$, zukommen. Verfasser hat nun diese Methylisopropyloxyessigsäure synthetisch dargestellt, um dieselbe mit der Glücksmann'schen Säure zu vergleichen. Zur Darstellung wurde Methylisopropylketon in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge KCN und rauchender HCl behandelt. Nach beendigter Reaction wurde der Aether verdunstet und das rückständige Cyanhydrin durch Stehenlassen mit rauchender HCl bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Nach etwa sechs Tagen wurde die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure als dickes Oel zurück, das nach einigen Tagen im Vacuum krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle schmilzt die in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure bei 63°. Die Methylisopropyloxyessigsäure ist demnach mit der Trimethylmilchsäure von Glücksmann nicht identisch. Der Pinakolinformel von Délacre wird damit eine wesentliche Stütze entzogen. Zum Schlufs stellt Verfasser noch einmal durch Analyse die völlige Identität der aus dem Pinakolin durch Oxydation entstehenden Säure $C_5H_{10}O_2$ mit der synthetischen Trimethylessigsäure fest.

[1]) Monatsh. Chem. 18, 575. — [2]) JB. f. 1889, S. 152; f. 1891, S. 1724. — [3]) Compt. rend. 122, 1202; 123, 245.

Beide Säuren schmelzen bei 34 bis 35°, sieden bei 163°, zeigen bei gleicher Concentration dieselbe molekulare Leitfähigkeit und liefern Kalksalze, die mit 4 Mol. Wasser krystallisiren. *Kb.*

E. Carlinfanti. Ueber einige Derivate des Pinakolins[1]. — Verfasser studirte die Einwirkung der HCN auf Pinakolin. Zu einer Mischung von Pinakolin und Kaliumcyanid in molekularen Verhältnissen wurde bei 0° die berechnete Menge concentrirter HCl gegeben. Man schüttelt zunächst 24 Stunden und dann läfst man 64 Stunden stehen. Hierauf nimmt man die Mischung mit Wasser auf, trennt die wässerige Lösung von der öligen Substanz, versetzt letztere mit verdünnter Pottaschelösung, trocknet mit Calciumchlorid und fractionirt. Die über 121° siedenden Theile enthalten das gesuchte *Cyanhydrin*, das nach dem Umgiefsen in eine Schale alsbald krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird zwischen Papier abgeprefst und im geschlossenen Gefäfs aufbewahrt. Die über 121° siedenden Antheile bestehen zum gröfsten Theile aus unverändertem Pinakolin und enthalten aufserdem in geringer Menge ein Product, das unter 100° siedet und sich mit HBr zu einer die Augen reizenden Bromverbindung vereinigt. Eine Untersuchung dieser Substanz war wegen der geringen Quantität nicht ausführbar. Das Cyanhydrin kann durch Krystallisation nicht gereinigt werden, weil es sich theilweise in Lösungsmitteln zersetzt. Durch Abpressen zwischen Papier erhält man jedoch ein völlig reines Product von der Zusammensetzung $C_7H_{13}O.N$. Es bildet eine weifse, krystallinische, glänzende, nach HCN riechende und bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Substanz. Schmelzp. 82 bis 87°. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, in heifsem Wasser erleidet es Zersetzung und verflüchtigt sich mit den Dämpfen. Alkohol und Aether nehmen das Cyanhydrin sehr leicht auf. Durch Verseifung dieses Cyanhydrins und Reduction der entstehenden Oxysäure mit HJ suchte Verfasser zu der Säure $(CH_3)_3.C.CH.CH_3.COOH$, der 1-Methyl-2-dimethylbutansäure, zu gelangen. Unter Anwendung der gebräuchlichen Agentien verlief die Verseifung jedoch nicht in der erwarteten Weise, sondern es wurde stets HCN und Pinakolin zurückgebildet, das in Form seines Semicarbazons charakterisirt wurde. Es ist versucht worden verdünnte Kaliumcarbonatlösung, gasförmige Salzsäure, concentrirte H_2SO_4 und Wasserstoffsuperoxyd, aber stets mit demselben Erfolge. Die drei mit demselben C-Atom verbundenen Methylgruppen scheinen demnach die Reactionsfähigkeit der CN-Gruppe

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 387.

zu beeinflussen. Zur Darstellung des *Semicarbazons*, $C_7H_{15}O.N_3$, wurden Pinakolin, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in molekularen Mengen in verdünntem Alkohol gelöst und hierauf vier bis fünf Stunden am Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Semicarbazon in weifsen Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser dagegen leichter, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp. 157°. Das Phenylhydrazon und das p-Bromphenylhydrazon des Pinakolins konnten nicht erhalten werden, weil die Producte, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin auf Pinakolin in einer Lösung von wasserfreiem Aether entstanden und nach dem Abdestilliren des Aethers als syrupöse Masse zurückblieben, an der Luft sofort verharzten. *Kb.*

Jakowleff und Bjelzoff. Synthese des Dimethyl- und des Diäthyl-Tetramethylenketons aus den δ-Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren durch trockene Destillation der Barytsalze [1]). — Die Synthese der beiden Ketone erfolgt in der im Titel angegebenen Weise. Das Dimethyltetramethylenketon siedet bei 115 bis 120°, das Diäthyltetramethylenketon bei 160 bis 163°. Beide verbinden sich mit Semicarbazid zu krystallisirten Körpern. Als Nebenproducte der Reaction erhält man Diäthyl- und Dipropylketon, die wahrscheinlich durch Zersetzung der entsprechenden Tetramethylenketone entstehen. *Br.*

F. Stanley Kipping. Dimethylketohexamethylen [2]). — Das *Dimethylketohexamethylen* wurde nach den Angaben von Kipping und Edwards [3]) dargestellt und auf dem gewöhnlichen Wege in das Oxim übergeführt. Dieses *Oxim des Dimethylketohexamethylens* schmilzt bei 118,5 bis 119° und krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche nach Messungen von Pope dem monosymmetrischen System angehören. Beobachtete Formen sind: {100}, {001}, {110} und {111}. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene und eine optische Axe fällt normal in die Fläche {100}. Das durch Erhitzen von Dimethylketohexamethylen mit Semicarbazonhydrochlorid und Natriumacetat in einer Lösung von verdünntem Alkohol gewonnene *Semicarbazon* des *Dimethylketohexamethylens*, $C_9H_{17}N_3O$, krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 196° und ist in Benzol und Essigäther wenig, in Chloroform leichter löslich. *Wt.*

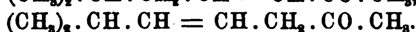
---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 280—281; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 342. — [2]) Chem. News 75, 44—45. — [3]) JB. f. 1896, S. 750.

Georges Leser. Ueber die synthetische Darstellung eines Methylheptenons [1]). — Verfasser theilt mit, dafs durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton sehr leicht das Methylheptenon zu erhalten ist. Während 12 Stunden werden in einer Schüttelflasche Isovaleraldehyd, Aceton, 10 proc. Soda, je 1 kg, und Wasser, 3 kg, geschüttelt. Nach dieser Zeit decantirt man die obenschwimmende Flüssigkeit und unterwirft sie sogleich ohne jedes Trocknen der fractionirten Destillation. Bei der dritten Destillation betrug die bei 175 bis 178° übergehende Fraction 740 g, welche bei einer erneuten Destillation 700 g bei 176 bis 178° siedendes Methylheptenon lieferte. Das Keton ist eine Flüssigkeit von sehr ausgeprägtem Geruch, erinnernd an den des Amylacetats, Siedepunkt corrigirt 180°. Tiemann und Krüger haben gefunden, dafs das erste Product der Reaction Divaleral war, Siedep. 190°. Bei einem Vergleich der Gewichte der verschiedenen Fractionen läfst sich erkennen, dafs diese Annahme nicht richtig ist, weil der ganze Rückstand bei 180° nicht mehr als 105 g von einem in Arbeit genommenen Kilogramm Aldehyd betrug. Verfasser giebt die beiden folgenden Constitutionsformeln an:



$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH = CH.CO.CH_3,$$



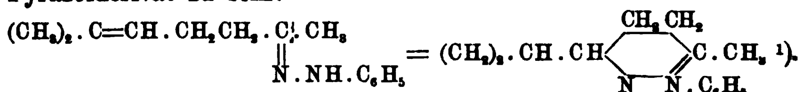
$$(CH_3)_2.CH.CH = CH.CH_2.CO.CH_3.$$

Kb.

Albert Verley. Einwirkung der Alkalien auf Citral. Darstellung des Methylheptenons [2]). — Kochende Alkalien zersetzen Citral in Aldehyd und Methylheptenon, $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_8H_{14}O + CH_3CHO$. 500 g Citral, 500 g Kaliumcarbonat und 5 Liter Wasser lieferten bei 12 stündigem Kochen am Rückflufskühler 410 g Rohproduct, das einer fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Bei 84° und 26 mm Druck destillirte reines Methylheptenon über, bei 119° und demselben Druck unverändertes Citral. *Methylheptenon* siedet bei 168°. Spec. Gew. 0,910 bei 14°. Brechungsexponent $n_D = 1{,}437$ bei 31°. Das *Oxim*, spec. Gew. 0,919 bei 14°, Brechungsexponent $n_D = 1{,}475$ bei 29°, siedet bei 120° unter 25 mm Druck und dessen *Acetylderivat* bei 140° unter 30 mm Druck. Wenn man je 1 Mol. Phenylhydrazin und Methylheptenon mischt, so bildet sich unter Abscheidung von Wasser das *Hydrazon*, aus dem sich leicht durch Einwirkung von Säuren das Methylheptenon regeneriren läfst. Bei der Destillation dieses Hydrazons im Vacuum beobachtet man bei 130° eine plötzliche Temperaturerhöhung und nach dieser Reaction destillirt bei

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 108—110. — [2]) Daselbst S. 175—193.

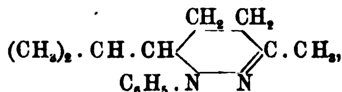
192 bis 193° unter 23 mm Druck ein gelbliches Oel über. Das Product ist im Vacuum destillirbar ohne Zersetzung, oxydirt sich an der Luft zu einer gelben, harzigen Masse und hat das spec. Gew. 0,985 bei 0°. Hieraus läſst sich kein Methylheptenon regeneriren. Die Substanz löst sich in Säuren auf und scheint ein Pyrazolderivat zu sein:



Eine Stütze für diese Ansicht erblickt Verfasser darin, daſs aus dem secundären Alkohol $(CH_3)_2.CH.CHOH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, der später noch erwähnt werden wird, und Phenylhydrazin der gleiche Körper entsteht. Das Methylheptenon bildet mit den Halogenwasserstoffsäuren Additionsproducte: mit Salzsäure das *Methyl-2-chlor-2-heptanon-6*, $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, ein Oel von mildem, fruchtartigem Geruch, das von Wasser und Alkalien sehr leicht wieder in Methylheptenon zerlegt wird, Siedep. 112 bis 113° unter 30 mm Druck, bei der Destillation zersetzt es sich sehr leicht; mit Bromwasserstoff das *Brom-2-methyl-2-heptanon-6*, ein angenehm nach Himbeeren riechendes Oel; mit Jodwasserstoff das entsprechende *Jodderivat*, das aber sehr unbeständig ist und schon beim Schütteln mit einer wässerigen Sodalösung in der Kälte das Keton regenerirt. Schwefelsäure wirkt auf Methylheptenon ein, je nach der Concentration derselben entstehen verschiedene Producte. 1. 400 g des Ketons und 600 g concentrirte Schwefelsäure von 75 Proc. wurden während einer Viertelstunde heftig geschüttelt, dann wurde die Mischung in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläſst nach dem Waschen mit Bicarbonat und dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand, aus dem durch fractionirte Destillation das *Dihydrometaxylol* gewonnen wurde, das Wallach mit Hülfe von Zinkchlorid aus demselben Keton dargestellt hat. Dieses Xylolderivat giebt bei der Nitrirung ein Dinitroproduct, gelbe Krystalle, Schmelzp. 92°, und bei der Behandlung mit Chromoxychlorid den m-Toluylaldehyd. Zur Darstellung des letzteren wurden 100 g des Dihydrometaxylols in

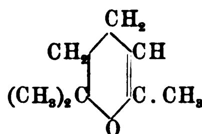
---

[1]) Dem Pyrazolderivat wird wohl die folgende Formel:



zukommen. D. Ref.

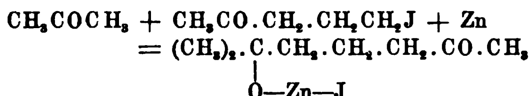
1 Liter Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und nun zur Mischung eine Lösung von 284 g Chromoxychlorid in 1 Liter Schwefelkohlenstoff tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Waschen der Flüssigkeit mit 4 bis 5 Liter Wasser wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbisulfit geschüttelt und die erhaltene Verbindung mit Schwefelsäure zerlegt. Neben dem Aldehyd entstand noch eine chlorhaltige Verbindung von der Formel $C_8H_{11}Cl$, die in der ätherischen Lösung enthalten bleibt, bei 105 bis 110° unter 30 mm siedet und wenig beständig ist. 2. Eine 50 proc. Schwefelsäure wirkt nicht wasserentziehend, sondern bildet ein sulfonirtes Keton. Man schüttelt 500 g des Methylheptenons mit 5 kg 50 proc. Schwefelsäure eine Viertelstunde lang. Das Keton löst sich klar auf; wenn man hierauf mit Soda neutralisirt, so sondert sich eine ölige Flüssigkeit ab, die man mit Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. Der entstandene Körper konnte jedoch nicht isolirt werden, weil er sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt. Verfasser hat deshalb die Zersetzungsproducte untersucht. Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden drei Fractionen erhalten: a) Wasser, b) eine bei 127 bis 129° siedende und c) eine über 200° siedende Flüssigkeit. Die bei 127 bis 129° siedende Verbindung besitzt ätherischen Geruch und ist ein Cycloisomeres des Methylheptenons, das *Trimethyldehydrohexon*, $C_8H_{14}O$. Die über 200° siedende Fraction destillirt im Vacuum bei 127° unter 27 mm und enthält einen tertiären und einen secundären Alkohol, der erstere ist *Methyl-2-heptanon-6-ol-2*, $(CH_3)_2C.OH.CH_2.CH_2$ $CH_2.CO.CH_3$; der letztere ist Methyl-2-heptanon-6-ol-3, $(CH_3)_2$ $.CH.CHOH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. 3. Bei der Einwirkung von 40 proc. Schwefelsäure bildet sich der tertiäre Alkohol als Hauptproduct, das Hexonderivat dagegen nur in geringer Quantität. Das *Methyl-2-heptanon-6-ol-2* ist krystallisirbar, Schmelzp. 68°. Siedep. 124° bei 23 mm unter Zersetzung. Geruch: aromatisch campherartig. Unter dem Einfluſs von HCl, HBr, HJ bilden sich *Chlor-*, *Brom-* und *Jod-2-methylheptanon-6*. Das *Hydrazon* destillirt im Vacuum unter 28 mm bei 226°. Das *Oxim* bildet eine zähe, syrupartige Flüssigkeit, siedet bei 172° unter 32 mm und ist in Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniſs löslich. Aus diesem tertiären Alkohol entsteht sehr leicht beim Erwärmen das dem Methylheptenon isomere *Trimethyldehydrohexon*:



Es hat ätherischen, an Holzgeist erinnernden Geruch, siedet bei 129°. Spec. Gew. 0,883 bei 14°. Der Brechungsexponent $n_D = 1{,}470$ bei 23°. Beim Kochen mit Wasser geht die Verbindung in Methyl-2-heptanon-6-ol-8 über. HCl, HBr, HJ verwandeln sie quantitativ in das oben erwähnte Chlor-, Brom-, Jodmethylheptanon. Dieses Cykloisomere des Methylheptenons eignet sich zur Darstellung der erwähnten Halogenverbindungen besser als das Keton selbst. Mit Brom entsteht die Verbindung $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 . CH_2 . CBr . CO . CH_3$ [1]). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin bildet sich das schon oben erwähnte Oxim des Methylheptanonols. Das Trimethyldehydrohexon läfst sich quantitativ in sein Isomeres, das Methylheptenon, zurückverwandeln, wenn man ersteres mit HJ behandelt und das entstandene Jodderivat mit Alkali zerlegt. Durch Permanganat wird das Hexon zu Lävulinsäure oxydirt, welche durch das Hydrazon charakterisirt wurde. Neben dem besprochenen tertiären Alkohol bildet sich bei der Einwirkung von 50 proc. Schwefelsäure auf Methylheptenon, wie oben erwähnt, noch ein secundärer Alkohol, der beim Erwärmen keine Veränderung erleidet und in Folge dessen leicht von ersterem zu trennen ist. Dieser *Methyl-2-heptenon-6-ol-3* siedet bei 127° unter 27 mm; spec. Gew. 0,950, Brechungsexponent $n_D = 1{,}456$ bei 23°. Das *Acetylderivat* hat unangenehmen Geruch. Mit Phenylhydrazin entsteht das oben erwähnte Pyrazolderivat. Zinkchlorid entzieht dem Alkohol Wasser beim Erwärmen unter vermindertem Druck und es bildet sich neben Methylheptenon der Kohlenwasserstoff C_8H_{12}, das *Dihydroxylol.* Zum Schlufs giebt der Verfasser noch eine Synthese [2]) des Methylheptenons an. Verwendet wurde hierzu der von Lipp [3]) dargestellte *Acetylpropylalkohol*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. Dieser Alkohol wurde mit Hülfe von rauchender Jodwasserstoffsäure in das *Jodid*, $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2J$, übergeführt und letzteres alsdann in Gegenwart eines Ueberschusses von Aceton mehrere Monate lang mit Zink behandelt. Nach der Entfernung des Acetons und des unveränderten Jodids mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit

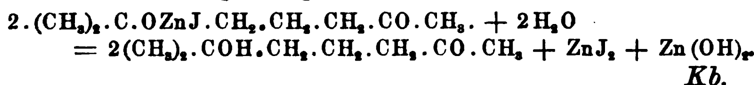
[1]) Mufs wohl heifsen: $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 . CH_2 . CHBr . CO . CH_3$. D. Ref. — [2]) Vgl. Barbier et Bouveault, Compt. rend. **121**, 1422. — [3]) JB. f. 1889, S. 1336.

Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung enthält den oben erwähnten tertiären Alkohol, $(CH_3)_2.COH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wurde der trockenen Destillation unterworfen. Hierdurch wurde das oben erwähnte Trimethyldehydrohexon gewonnen, das dann zunächst mit HJ in das Jodid übergeführt wurde. Dieses liefert bei der Behandlung mit Natronlauge das Methylheptenon. Verfasser drückt den Vorgang durch folgende Gleichung aus:



$$CH_3COCH_3 + CH_3CO.CH_2.CH_2CH_2J + Zn = (CH_3)_2.\underset{\displaystyle O-Zn-J}{C}.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

Die metallorganische Verbindung wird durch Wasser im Sinne der zweiten Gleichung zerlegt:



$$2.(CH_3)_2.C.OZnJ.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3. + 2H_2O = 2(CH_3)_2.COH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + ZnJ_2 + Zn(OH)_2.$$

Kb.

Oskar Piloty. Ueber eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons [1]). — Eine wässerige Lösung von *Dioxyacetonoxim* wird durch Brom nach der Gleichung $2(CH_2OH)_2C=N.OH + 2Br_2 + H_2O = N_2O + 4HBr + 2(CH_2OH)_2CO$ in *Dioxyaceton* [2]) übergeführt. Die Temperatur darf während der Reaction nicht über 40° steigen. Die Bromwasserstoffsäure wird durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat mit wenig Silberoxyd geschüttelt, nochmals filtrirt und das Silber aus dem zweiten Filtrate sofort mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird im Vacuum bei 30° eingedampft, der zurückbleibende Syrup in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Der durch Verdunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung im Vacuum bei Zimmertemperatur erhaltene farblose Syrup erstarrt bald zu einer weifsen, harten Krystallmasse von reinem *Dioxyaceton*, $CH_2OH-CO-CH_2OH$, einer süfs schmeckenden Substanz, die sich in kaltem Wasser sehr leicht, in warmem Alkohol leicht löst, aus viel siedendem Aceton bei langsamem Erkalten in prismatischen, flachen Tafeln mit häufig sehr steilen Pyramidenflächen krystallisirt und unscharf zwischen 68 und 75° schmilzt. Der unscharfe Schmelzpunkt ist auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen. Das mit Phenylhydrazin und Essigsäure aus dem

---

[1]) Ber. 30, 3161—3169. — [2]) JB. f. 1889, S. 1406, 1566. Die Glycerose von Fischer und Tafel, JB. f. 1888, S. 1405, enthält etwa 58 Proc. *Dioxyaceton.*

Dioxyaceton erhaltene *Osazon* (Schmelzp. 132°) ist mit dem von Fischer und Tafel[1]) aus Glycerose und dem von Piloty und Ruff aus Dioxyacetonoxim erhaltenen Osazon identisch. Fehling-sche Lösung wird von dem Dioxyaceton schon in der Kälte stark reducirt. Das Reductionsvermögen des Dioxyacetons ist annähernd dasselbe, wie das des Traubenzuckers. Wird eine wässerige Lösung des Dioxyacetons mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit vermischt und absoluter Alkohol allmählich zugesetzt, so fällt ein farbloser, bald krystallinisch erstarrender Syrup, die *Bisulfitverbindung des Dioxyacetons*, $C_3H_7O_6SNa$, aus. Dieses Salz krystallisirt aus einer kochenden Mischung von Wasser (1 Thl.) und absolutem Alkohol (3 Thln.) in feinen, sternförmig gruppirten Nädelchen. Behufs Reduction des Dioxyacetons zu *Glycerin* wird Dioxyaceton (5 g) mit krystallisirtem Aluminiumsulfat (21 g) in Wasser (150 ccm) gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und allmählich $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam (170 g) eingetragen. Das Filtrat wird zur Krystallisation eingedampft, das Natriumsulfat mit absolutem Alkohol abgeschieden und die alkoholische Lösung eingedampft. Es hinterbleibt *Glycerin*, das durch Umwandlung in *Tribenzoylglycerin* (Schmelzp. 76°)[2]) identificirt wurde. Aus den der Abhandlung beigefügten theoretischen Bemerkungen sei hervorgehoben, dafs möglicher Weise der Bildung der natürlichen Zuckerarten diejenige des Glycerinaldehyds und des Dioxyacetons vorausgeht. *Se.*

J. W. Brühl. Spectrochemische Untersuchung des α- und β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Aethyls von Claisen[3]). — Verfasser theilt in einem vorläufigen Berichte seine Resultate mit, zu welchen er bei der spectrometrischen Untersuchung des α- und β-mesityloxydoxalsauren Methyls und Aethyls gelangt ist. Als das zur Zeit wahrscheinlichste Resultat der spectrometrischen Untersuchung darf bezeichnet werden, dafs die genannten Verbindungen Enolformen sind, deren Ketoformen die isomeren Ester der β-Reihe bilden; dagegen bleibt es unentschieden, ob sie Ketenole oder Dienole darstellen, weil die Differenz zwischen einem Enol und Keton bezüglich der Molekularrefraction und -dispersion viel kleiner ist, als bei den Estern der α- und β-Reihe. *Stl.*

C. Harries und Friedr. Hübner. Ueber Reduction α-β-ungesättigter Ketone[4]). — Die Verfasser geben zunächst in der Einleitung einen Ueberblick über die seither bei der Reduction der

[1]) JB. f. 1887, S. 2246. — [2]) JB. f. 1886, S. 1427; f. 1889, S. 1356. — [3]) Ann. Chem. 291, 137. — [4]) Daselbst 296, 295.

α-β-ungesättigten Ketone gemachten Beobachtungen und stellen am Schlufs die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen. Daraus ist zu ersehen, dafs bei der Reduction der α-β-ungesättigten Ketone der Fettreihe Cyklopentenderivate entstehen. In der aromatischen Reihe werden diejenigen Ketone, die, der CO-Gruppe benachbart, einen aliphatischen Rest enthalten, durch Addition von 2 At. H zu hydrirten Ketonen und daneben durch Vereinigung zweier Moleküle zu 1-6-Diketonderivaten. Wenn der CO-Gruppe dagegen ein aromatischer Rest benachbart ist, so bilden sich bei der Reduction mit Natriumamalgam durch Aufnahme von 4 At. H die hydrirten Alkohole und durch Condensation von 2 Mol. die inneren Pinakone der 1-6-Diketone. I. *Reduction des Mesityloxyds. Desoxymesityloxyd* (Δ'-Cyclopenten-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-1-äthanon):




$$\begin{array}{l}(CH_3)_2.C.CH_2.C.CH_3 \\ (CH_3)_2.C.C{=}\!\!{-}CO.CH_3\end{array}$$

Die Reduction wurde sowohl mit Natriumamalgam als auch mit Aluminiumamalgam ausgeführt. In beiden Fällen wurde das gleiche Product, ein bei 200 bis 240° siedendes Oel, erhalten. *Desoxymesityloxyd*, *Acetylpentamethylcyclopenten*, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Campher riechendes Oel, Siedep. 210 bis 230°. Gegen oxydirende Agentien ist es sehr widerstandsfähig. *Verhalten des Desoxymesityloxyds gegen Hydroxylamin.* Das Reductionsproduct mit Natriumamalgam giebt zwei (α und β) anscheinend stereoisomere Oxime, dasjenige mit Aluminiumamalgam dagegen nur ein (α) Oxim. *α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxim*, $C_{12}H_{20}NOH.H_2O$, entsteht, wenn das mit Aluminiumamalgam dargestellte Desoxymesityloxyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und KHO 24 Stunden im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt wird. Man entzieht es der Reactionsmasse nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit HCl durch Aether. Das Oxim bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als Syrup zurück, der aber nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Nach kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt es unverändert, nach längerem Kochen dagegen zersetzt es sich. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Schmelzp. 156 bis 157°. Das *Chlorhydrat* des α-Oxims wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxims dargestellt und durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Schmelzp. 124 bis 125°. Durch Wasser wird dasselbe wieder in seine Componenten zerlegt.

β-Pentamethylcyclopentenäthanonoxim, $C_{12}H_{20}NOH . H_2O$. Die Trennung der beiden (*α* und *β*) Oxime, die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das durch Natriumamalgam erhaltene Desoxymesityloxyd entstehen, kann durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung des Rohproductes bewirkt werden. Die Krystalle der *β*-Verbindung sind etwas leichter löslich und zeigen tafelförmige Beschaffenheit, während die der *α*-Verbindung säulenförmige Gestalt haben. Schmelzp. 156 bis 157°. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 105 bis 106° und krystallisirt aus Alkoholäther in Tafeln. Abbau des *α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxims. Acetylaminopentamethylcyclopenten*:

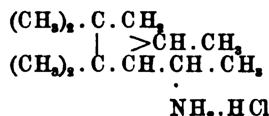
$$\begin{array}{l}(CH_3)_2 . C . CH_2 . C . CH_3 \\ \quad\quad\quad\; \cdot \\ (CH_3)_2 . C . C . NH . CO . CH_3\end{array}$$

Unterwirft man das Oxim der Einwirkung von Mineralsäuren, indem man es mit 15 proc. H_2SO_4 oder concentrirter HCl kocht, so findet Umlagerung des Oxims in das genannte *Aminoderivat* statt, und ferner bildet sich *Pentamethyl-Δ'-cyclopentenol.* Zur Trennung der beiden Substanzen wird mit Wasserdampf destillirt, wobei letzteres sich verflüchtigt. Aus dem Rückstande wird nach dem Neutralisiren die Base mit Aether extrahirt und hierauf im Vacuum fractionirt. Die Base ist ein farbloses Oel, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Säuren und siedet bei 89 bis 91° unter 12 mm Druck. Das *Jodhydrat* der Base ist sehr leicht löslich, Schmelzp. 170°. Das *Pikrat* schmilzt bei 179 bis 180°. Das *Aurochlorat* ist schwer löslich und scheidet sich aus verdünnter Lösung in feinen gelben Blättchen aus. Das *Platinat* krystallisirt in dicken Prismen. *Pentamethyl-Δ'-cyclopentenol*:

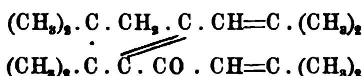
$$\begin{array}{l}(CH_3)_2 . C . CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\; \cdot \;\; >C . CH_3 . \\ (CH_3)_2 . C . C\text{—}OH\end{array}$$

Wenn man das *α*-Oxim mit 25 proc. H_2SO_4 kocht oder wenn man das vorerwähnte Amin mit concentrirter HCl im geschlossenen Rohre erhitzt, so entsteht fast ausschliefslich das Cyclopentenol. Zur Darstellung destillirt man das Reactionsproduct zunächst mit Wasserdampf, extrahirt die Destillate mit Aether und fractionirt den nach dem Verdunsten des letzteren bleibenden Rückstand. Das Product wird dann zunächst mit Salzsäure durchgeschüttelt und hierauf im Vacuum über BaO destillirt. Die Verbindung ist ein farbloses, lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Oel, das mit Hydroxylamin nicht reagirt. Siedepunkt bei 34 mm Druck 93 bis 95°, bei 8 mm Druck 60 bis 62°. Als Nebenproducte bei

der Darstellung des Pentenols sind NH_4Cl und CH_3COOH nachgewiesen worden. Durch Oxydation mit Chamäleon in Eisessiglösung geht das Pentamethylcyclopentenol in Tetramethylbernsteinsäure über, während durch Oxydation in etwas verdünnterer Lösung eine andere Säure entsteht, die bei 119 bis 120° schmilzt und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. *Reduction des α-Pentamethylcyclopentenäthanonoxims. Chlorhydrat des Aminoäthylpentamethylcyclopentans*:



Diese Base entsteht bei der Reduction des α-Oxims mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung. Die aus der Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirende Substanz wird mit Salzsäure eingedampft. Das entstandene *Chlorhydrat* wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Aether wieder gefällt. Schmelzp. 214 bis 215°. Das *Bromhydrat* schmilzt bei 187 bis 188°. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen gelben Nadeln. II. *Reduction des Phorons. Desoxyphoron*:

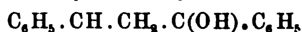


entsteht bei der Reduction des Phorons mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung[1]). Aus dem Reductionsproduct konnte neben Desoxyphoron noch ein hellgrünes Oel isolirt werden, das unter einem Druck von 8 bis 10 mm bei 137 bis 139° siedet, Brom addirt und ein Oxim bildet. Hydroxylamin führt Desoxyphoron in eine Verbindung über von der Zusammensetzung $C_{18}H_{31}NO_2$, die aber wahrscheinlich nicht das Oxim, sondern nur eine *Hydroxylaminverbindung* darstellt. Schmelzp. 133 bis 134°. Dieselbe löst sich in Alkohol, Benzol, Aceton und Säuren leicht, in NaHO dagegen nicht. Die Lösung in concentrirter H_2SO_4 ist gelb und wird beim Erhitzen dunkelroth. Fehling'sche Lösung wird schon bei mäfsigem Erwärmen reducirt. Wenn man das Desoxyphoron in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und 25 proc. H_2SO_4 reducirt, so entsteht das *Desoxyphoronpinakon*, $C_{36}H_{58}O_2$, neben einem öligen Product. Das Pinakon schmilzt bei 194 bis 195°, krystallisirt aus Benzol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, in durch einander gelagerten Nadeln, löst sich in concentrirter

[1]) Vgl. Claisen, Ann. Chem. 180, 7.

H_2SO_4 mit dunkelrother Farbe und bildet kein Oxim. Die als Nebenproduct erhaltene ölige Substanz siedet unter 9 bis 10 mm Druck bei 121 bis 122° und erstarrt alsdann zu einer bei 22 bis 23° schmelzenden krystallinischen Masse. Die Verfasser vermuthen in diesem Körper den secundären Alkohol des Desoxyphorons. III. *Reduction des Benzylidenacetophenons.* Benzylidenacetophenon giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung zwei Verbindungen, die der Reactionsmasse nach dem Abdestilliren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können. Die *eine* Verbindung ist ein stark lichtbrechendes, nicht angenehm riechendes, gelblich gefärbtes Oel, Siedep. 330 bis 332°. Mit Hydroxylamin tritt keine Reaction ein. Die Verfasser vermuthen in diesem Körper den *secundären Alkohol* des *Benzylacetophenons*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.C_6H_5$. Die *andere* Verbindung ist krystallinisch und stellt das Condensationsproduct:


$C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5$


$C_6H_5.CH.CH_2.C(OH).C_6H_5$

dar. Schmelzp. 210 bis 211°. Ein Oxim oder Hydrazon konnte nicht dargestellt werden. Bei der Reduction mit HJ bleibt anscheinend eine OH-Gruppe unverändert. Der entstandene Körper schmilzt bei 182°. Wird das Benzylidenacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, so geht es zum gröfsten Theil in Benzylacetophenon [1]) über. Aufserdem bildet sich noch eine in Aether schwer lösliche Substanz, die aus Xylol in feinen Nädelchen krystallisirt. Schmelzp. 270°. Die Verfasser vermuthen in dieser Substanz ein Analogon des 4-5-Diphenyloctan-2-7-dions. *Kb.*

Wilhelm Kerp. Zur Kenntnifs des Campherphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds [2]). — Durch Vergleich einer Reihe von Derivaten des Campherphorons und des durch Condensation von Aceton mit Natriumäthylat entstehenden isomeren Ketons, $C_9H_{14}O$, erbringt Verfasser den Nachweis, dafs diese beiden Ketone entgegen der früheren Annahme von einander verschieden sind. Das als Isophoron bezeichnete Keton, $C_9H_{14}O$, entsteht aus Aceton, indem man 100 g im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetes Natriumäthylat allmählich in 1 kg Aceton einträgt, ungefähr 14 Tage gegen Feuchtigkeit geschützt stehen läfst, dann mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Oel abhebt, wäscht, mit Wasserdampf destillirt, trocknet und im Vacuum fractionirt. Der

[1]) Vgl. Schneidewind, JB. f. 1888, S. 701. — [2]) Ann. Chem. **290**, 123—152.

unter 15 mm Druck bei 97 bis 110° übergehende Antheil stellt die Hauptfraction des Isophorons dar. Das aus dem Oxim durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Dampfdestillation rein erhaltene Isophoron siedet unter 15 mm Druck bei 100 bis 102° und besitzt das spec. Gewicht = 0,9255 bei 20,5°. Ausbeute 70 bis 80 g. Durch Eintragen von Natrium (20 g) in eine wässerig-ätherische Lösung von Isophoron (10 g) wird dieses leicht reducirt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, getrocknet und destillirt. Der entstandene Alkohol, $C_9H_{18}O$, siedet unter 15 mm Druck bei 87° und schmilzt bei 37°, das gleichzeitig gebildete Pinakon, $C_{18}H_{34}O_2$, siedet unter 15 mm Druck zwischen 200 bis 240° und schmilzt bei 155°. Mit Hydroxylaminchlorhydrat (15 g in 15 g Wasser) und der theoretischen Menge Alkali liefert das Isophoron (15 g in 60 g Alkohol) ein anormal zusammengesetztes Oxim, dessen Analysen zu der unwahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{32}N_3O_2$ führen. Die Substanz verhält sich im Uebrigen wie ein normales Oxim; sie schmilzt bei 79 bis 80°, siedet unter 15 mm bei 130 bis 140°, ist gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Chlorzink beständig, wird durch Phosphorpentachlorid zerstört, regenerirt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton und giebt bei der Reduction mit Natrium (7 g auf 50 g Oxim in 70 g Alkohol) die Base $C_9H_{15}.NH_2$. Diese siedet bei 81 bis 85°, bildet ein neutrales Oxalat, Schuppen vom Schmelzp. 224 bis 225°, und einen aus Methylalkohol in Nadeln krystallisirenden Harnstoff, welcher bei 185° schmilzt. Durch Oxydation des Isophorons mittelst Permanganat entsteht neben Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure eine auch von Bredt[1]) erhaltene Säure $C_8H_{14}O_3$, deren Silbersalz analysirt wurde. Das durch Destillation von camphersaurem Calcium entstehende Campherphoron, $C_9H_{14}O$, siedet unter 15 mm Druck bei 85 bis 90°. Durch Reduction unter den gleichen Bedingungen, wie beim Isophoron, entstehen der Alkohol $C_9H_{16}O$ (flüssig), vom Siedep. 77 bis 81° unter 16 mm Druck, und das Pinakon, $C_{18}H_{30}O_2$, welches unter 16 mm bei 180 bis 200° übergeht und bei 160 bis 162° schmilzt. Die beiden Verbindungen besitzen ihrer empirischen Zusammensetzung nach 2 bezw. 4 Atome Wasserstoff weniger, als die entsprechenden Isophoronderivate. Das Campherphoronoxim — auf 10 g Phoron in 40 g Alkohol 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 6 g Wasser und die theoretische Menge Kali —, welches Verfasser gewonnen hat, besitzt die Zusammensetzung eines wasser-

[1]) JB. f. 1896, S. 1513.

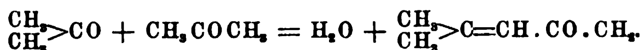
haltigen Oxims, $C_9H_{14}NOH.H_2O$, und schmilzt bei 119 bis 120°. Das von Königs und Eppens[1]) dargestellte normale Oxim $C_9H_{14}NOH$ konnte nicht erhalten werden. Versuche, das Oxim umzulagern, führten zu keinem greifbaren Resultat. Die Reduction durch Eintragen von 10 g Natrium in eine Lösung von 5 g Oxim in 100 g Alkohol lieferte eine Base, $C_9H_{16}(OH)NH_2$, deren Oxalat analysirt wurde. Das bei der Destillation der Phorone über Phosphorpentoxyd (20 g Keton, 15 g Phosphorpentoxyd mit 30 g ausgeglühtem, grobem Quarzsand vermischt) resultirende Kohlenwasserstoffgemenge wurde auf Trinitro- bezw. auf Bromderivate verarbeitet. Isophoron ergab so Trinitroderivate, $C_9H_9(NO_2)_3$, deren Schmelzp. 120, 158 bis 159° auf ein Gemenge von Trinitrocumol (Schmelzp. 109°) und Trinitropseudocumol (Schmelzp. 185°) hinweisen. Dagegen gelang es, aus dem Kohlenwasserstoffgemenge Tribrompseudocumol vom Schmelzp. 228 bis 231° rein abzuscheiden. Aus dem Campherphoroncumol konnte Trinitropseudocumol isolirt werden. Das krystallisirte Acetophoron, zum Vergleich derselben Behandlung unterworfen, lieferte Trinitropseudocumol und Trinitromesitylen. Es entsteht also aus Isophoron Cumol und Pseudocumol, aus Campherphoron Pseudocumol und aus Acetophoron Pseudocumol und Mesitylen. Neben Isophoron wird bei der gedachten Condensation des Acetons Mesityloxyd in etwa der gleichen Menge erhalten. Mesityloxyd (20 g) wird in wässerig-ätherischer Lösung durch Natrium (60 g) zu Methylisobutylcarbinol, $C_6H_{14}O$, reducirt, Flüssigkeit vom Siedep. 135 bis 137°, welcher somit den Siedep. 134° und 136° der isomeren secundären Alkohole entspricht. Daneben entstehen hochsiedende (200 bis 220°) Producte. Durch Reduction von Mesityloxim (20 g) mit Natrium (75 g) und Alkohol (750 g) und Uebertreiben mit Wasserdampf wird ein Basengemenge vom Siedep. 60 bis 176° erhalten, welches aus β-Isohexylamin, Oxy-β-Isohexylamin und einer ungesättigten Base, $C_6H_{11}NH_2$, besteht. Die Oxybase, $C_6H_{12}(OH)NH_2$, dem Diacetonalkamin von Heintz[2]) isomer, konnte durch Fractioniren herausgearbeitet werden, da sie bei 171 bis 174° siedet. Sie ist in Wasser etwas löslich, riecht schwach ammoniakalisch, zieht Kohlensäure an, liefert einen nicht krystallisirenden Harnstoff, dagegen ein in Blättchen krystallisirendes normales Oxalat vom Schmelzp. 206°. Die beiden anderen Basen, $C_6H_{11}NH_2$ und $C_6H_{13}.NH_2$, liefsen sich weder durch Fractioniren, noch durch Krystallisation ihrer Derivate trennen. Es gelang aber, das β-Isohexylamin,

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1636; f. 1893, S. 835. — [2]) Ann. Chem. 183, 290.

$C_6H_{13}NH_2$, dadurch rein darzustellen, dafs das salzsaure Salz des Basengemenges der trockenen Destillation unterworfen wurde. Hierbei sublimirt das Salz der gesättigten Base unzersetzt, während das der ungesättigten Base in Salmiak und den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} zerfällt. Das β-Isohexylamin, mit Kali aus seinem Salz abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ist eine wasserhelle, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 100 bis 103°, zieht Kohlensäure an und liefert ein Platinchloriddoppelsalz (glänzende Blättchen), ein neutrales Oxalat, Schuppen vom Schmelzp. 219°, und einen bei 139,5 bis 140° schmelzenden Harnstoff. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_6H_{10} wird in einem eisgekühlten U-Rohr aufgefangen. Er siedet bei 70 bis 78°, riecht nach Petroläther und liefert mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung das ölige Tribromid, $C_6H_9Br_3$, und mit Eisessigbromwasserstoff das ebenfalls ölige Dibromid, $C_6H_{12}Br_2$. *Kp.*

Wilhelm Kerp und Friedrich Müller. Zur Kenntnifs des Campherphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds [1]. — I. Isophoron. Wie früher [2] gezeigt, ist das aus Aceton mit Hülfe von alkalischen Condensationsmitteln gewonnene Isophoron verschieden von dem Campherphoron. Das Isophoron entsteht durch Condensation von 1 Mol. Mesityloxyd mit 1 Mol. Aceton, denn man erhält bei frühzeitiger Unterbrechung der Operation aus Aceton ausschliefslich Mesityloxyd und zwar ebenso bei Anwendung von Natriumacetylat wie von gasförmiger Salzsäure als Condensationsmittel. Erst bei längerer Einwirkung verschwindet das Mesityloxyd unter Bildung von Isophoron und höheren Condensationsproducten. Das Isophoron enthält ferner nur eine Aethylenbindung, es nimmt nur 1 Mol. schweflige Säure auf unter Bildung einer Sulfonsäure, $C_9H_{15}O.SO_3H$. Die Reaction würde demnach in folgender Weise verlaufen: zunächst treten 2 Mol. Aceton zusammen unter Bildung von Mesityloxyd,


$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + CH_3COCH_3 = H_2O + \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH.CO.CH_3.$$

Dieses ungesättigte Keton addirt nun an die doppelte Bindung ein weiteres Molekül Aceton und es entsteht ein dem Benzaldiacetophenon [3] analoges symmetrisches 1,5-Diketon,

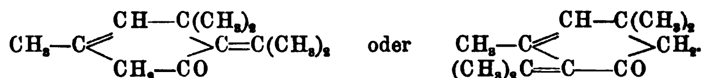

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\frac{CH_2.CO.CH_3}{CH_2.CO.CH_3}.$$

[1] Ann. Chem. 299, 193—235. — [2] Siehe vorstehendes Referat. — [3] Ber. 29, 237, 1488, 2245.

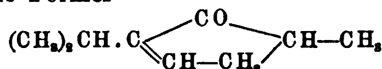
Dieses geht durch Wasserabspaltung in das Isophoron über, für welches demnach nur die beiden Formeln



in Frage kommen. Nach dem ganzen Verhalten ist das Isophoron ein Gemenge beider. — II. Xyliton, $C_{12}H_{18}O$. Aus den etwa 20° höher siedenden Antheilen des Condensationsproductes von Aceton mit Natriumäthylat gewonnen und bereits von Pinner[1]) beobachtet, ist als Condensationsproduct des Isophorons mit 1 Mol. Aceton aufzufassen. Mit Benzaldehyd liefert dasselbe eine Verbindung, $C_{12}H_{16}O{=}CH.C_6H_5$, es enthält also ein dem Carbonyl benachbartes Methylen; durch Permanganat oxydirt, erhält man einerseits as-Dimethylbernsteinsäure, das Oxydationsproduct des Isophorons, andererseits Essigsäure und Kohlensäure, die Oxydationsproducte des Acetons. Dem Xyliton kommt daher eine der nachstehenden Formeln zu:



III. Campherphoron giebt bei der Behandlung mit schwefliger Säure die Dihydrocampherphoronsulfonsäure, $C_9H_{15}O.SO_3H$, enthält also den von Bredt[2]) aufgestellten Formeln entsprechend eine Aethylenbindung. Bei der Regenerirung des Ketons aus der Sulfonsäure erhält man nicht Campherphoron zurück, sondern ein isomeres Keton, analog der Umwandlung des Carvons und Dihydrocarvons in Eucarvon bezw. Caron durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff. Diesem β-Campherphoron dürfte eine der von Bredt für Campherphoron aufgestellten Formeln, oder die Formel



zukommen. — *Experimenteller Theil.* I. Isophoron. Aus 70 g Natrium gewonnenes Natriumäthylat, welches im Vacuum von Alkohol soweit befreit war, dafs es noch warm eine breiartige Consistenz besafs, wurde unter Kühlung in 1 Liter Aceton in kleinen Portionen eingetragen und nach acht- bis zehntägigem Stehen unter vermindertem Druck destillirt. Es wurde so 14,5 Proc. des angewandten Acetons als Isophoron erhalten. Bei kürzerer Einwirkung bildet sich mehr Mesityloxyd, bei längerer überwiegend

[1]) Ber. 15, 586. — [2]) JB. f. 1896, S. 1513.

Xyliton. Unter 15 bis 16 mm Druck destillirt, befindet sich das Mesityloxyd wesentlich in den Fractionen von 30 bis 50°, Isophoron in den bei 90 bis 110° und Xyliton in den bei 120 bis 130° siedenden Antheilen. Da das Mesityloxyd leichter in die Sulfonsäure übergeführt wird, so kann das Isophoron durch zwei- bis dreitägige Behandlung mit wässeriger Lösung von schwefliger Säure von Mesityloxyd befreit werden. Das reine Isophoron siedet unter 16 mm Druck bei 98 bis 100°. In Eisessiglösung addirt es Brom unter Bildung eines öligen, in der Kälte schon Bromwasserstoff abspaltenden Bibromids. Durch 14 tägige Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Isophoron erhält man eine Lösung der Trimethyl-1, 3, 3-cyclohexanon-5-sulfonsäure-1, $C_9H_{15}O.SO_3H$, welche, durch Abdunsten an der Luft von überschüssiger schwefliger Säure befreit, mit Soda neutralisirt und im Vacuum eingedampft, das Natriumsalz, $C_9H_{15}OSO_3Na$, in grofsen Krystallen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, hinterläfst. Das Baryumsalz, $(C_9H_{15}O.SO_3)_2Ba + 2H_2O$, wurde durch Neutralisiren der Säure mittelst Aetzbarytlösung und Eindampfen im Vacuum dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Die aus dem Mesityloxyd erhaltene Methylisobutylketonsulfonsäure,



$$\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2.CO.CH_3}{SO_3H},$$

bildet ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Natriumsalz. Das Baryumsalz, $(C_6H_{11}OSO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden weifsen Blättern, welche in Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht löslich sind. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die concentrirte wässerige Lösung des Baryumsalzes, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten des letzteren wurde die Ketoximsulfonsäure, $C_6H_{11}(NOH)SO_3H$, in grofsen Krystallen erhalten, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Aether kaum löslich sind. Beim Erhitzen auf 185 bis 190° zersetzen sie sich unter starker Gasentwickelung. Das Natriumsalz dieser Säure krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, welche sich bei 218° zersetzen. Das Baryumsalz, $[C_6H_{11}(NOH)SO_3]_2Ba + H_2O$, wurde aus Alkohol in schönen, bei 200° sich zersetzenden Blättchen erhalten. Das Phenylhydrazon der Ketonsulfonsäure, aus Alkohol in kleinen dunkelrothen Nadeln sich abscheidend, konnte nicht rein erhalten werden. Dihydroisophorylamin (Trimethyl-1, 3, 3-amino-5-cyclohexan), $C_9H_{17}NH_2$. Während die Verfasser durch Reduction des Isophoronoxims mit Natrium und Alkohol das Isophorylamin, $C_9H_{15}NH_2$, erhielten,

gab die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Isophoron ein Dihydroisophorylamin. 10 g Isophoron wurden mit 20 bis 25 g trockenem Ammoniumformiat am Rückflufskühler 25 bis 30 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und die abgeschiedene Formylverbindung durch concentrirte Salzsäure verseift. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base ist eine wasserhelle, bei 183 bis 185° siedende Flüssigkeit von stark basischem Geruch. Das neutrale Oxalat bildet weifse, in Alkohol schwer lösliche Blättchen, welche bei 221,5° schmelzen, während das oxalsaure Isophorylamin bei 224 bis 225° schmilzt. Der Harnstoff, aus 0,4 g salzsaurem Dihydroisophorylamin und 0,2 g Kaliumcyanat erhalten, schmilzt bei 125 bis 125,5°, der Harnstoff des Isophorylamins bei 185°. — Oxydation des Isophorons. Die Einwirkung einer verdünnten Lösung unterbromigsauren Kaliums auf Isophoron ergab neben Bromoform und Tetrabromkohlenstoff einen sauer reagirenden, bromhaltigen Syrup, welcher auf keine Weise zu reinigen war. Es wurde deshalb die Lösung desselben in Wasser mit 3 proc. Permanganatlösung oxydirt, das Product nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des Aetherauszuges bei 15 mm Druck destillirt. Die beiden Hauptfractionen — 100 bis 155° und 155 bis 190° — erstarrten beide nach kurzer Zeit. Die erstere bestand in der Hauptsache aus as-Dimethylbernsteinsäure, Schmelzp. 140,5°. Aus der zweiten Fraction wurde eine einbasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, isolirt, welche aus Wasser in rhombischen Tafeln, aus Benzol in nadelartigen Prismen krystallisirt, bei 102 bis 103° schmilzt und in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht löslich ist. Nach ihrem Verhalten gegen Natronlauge scheint dieselbe keine Lactoncarbonsäure zu sein. m-Nitrobenzylidenisophoron, $C_9H_{12}O{=}CH.C_6H_4NO_2$, dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von 2,2 g m-Nitrobenzaldehyd in 2 g Isophoron, krystallisirt aus Chloroform-Petroläther in kleinen schwefelgelben, bei 159 bis 161° schmelzenden Nadeln. II. Xyliton. Dasselbe wurde in gröfserer Menge aus den bei der Darstellung des Isophorons erhaltenen hochsiedenden Oelen durch sorgfältiges Fractioniren rein dargestellt. Es ist ein ziemlich schwer flüssiges gelbliches Oel vom Geruch des Geraniumöls und siedet unter 14 mm Druck bei 120 bis 122°. Brom bildet ein leicht zersetzliches Bromid, Bromwasserstoff wird nicht aufgenommen. Das Oxim ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche unter 14 mm Druck bei 162 bis 164° siedet. Xyliton reducirt Permanganatlösung sofort in der Kälte; als Oxydationsproducte

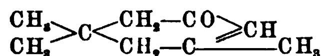
wurden Kohlensäure, Essigsäure und as-Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen. Mit Benzaldehyd mittelst Natriumäthylat condensirt, entsteht ein Benzylidenxyliton, $C_{12}H_{16}O{=}CH.C_6H_5$, als dickes gelbes Oel, bei 14 mm Druck zwischen 230 bis 240° siedend. — III. Campherphoron. Von dem bei der Destillation des camphersauren Calciums gewonnenen Rohöl wurden die zwischen 45 und 100° (bei 14 mm Druck) siedenden Antheile in der beim Isophoron beschriebenen Weise durch 14 tägiges Stehen mit schwefliger Säure in Dihydrocampherphoronsulfonsäure übergeführt, die Lösung der Säure von einem ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoff getrennt und nach Abdunsten der überschüssigen schwefligen Säure mit Barytwasser gesättigt. Durch Eindampfen im Vacuum und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Baryumsalz, $(C_9H_{15}OSO_3)_2Ba + 2H_2O$, gewonnen. Beim Versetzen der wässerigen Lösung der Dihydrocampherphoronsulfonsäure und Destillation im Dampfstrom erhält man das β-Campherphoron als farblose, unter 14 mm Druck bei 79 bis 80° siedende Flüssigkeit. Das β-Campherphoron giebt ein bei 82 bis 82,5° schmelzendes Oxim und mit Benzaldehyd ein bei 14 mm Druck zwischen 200 und 205° siedendes Condensationsproduct, welchem wahrscheinlich die Formel $(C_9H_{13}O)_2{=}CH.C_6H_5$ zukommt. *Kl.*

J. Bredt u. R. Rübel. Isoacetophoron und Camphoron [1]). — Isophoron und Campherphoron — für welche die Verfasser die Bezeichnung Isoacetophoron bezw. Camphoron vorschlagen — wurden früher für identisch gehalten, da sie ähnliche äufsere Eigenschaften besitzen und beide durch Destillation über Phosphorpentoxyd in Cumol übergehen [2]). Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, dafs die beiden Phorone gänzlich verschiedene chemische Verbindungen sind und klärt zugleich die Constitution des Isoacetophorons auf. — A. Darstellung des Isoacetophorons. 1. Durch Condensation von Aceton mittelst Aetzkalk. In kleine Stücke zerschlagener Aetzkalk wurde mit so viel Aceton übergossen, dafs die Stücke eben bedeckt waren, nach einigen Tagen die gelbliche, pulverige Reactionsmasse mit Aether ausgezogen und der Rückstand des Aetherauszuges unter vermindertem Druck wiederholt fractionirt. Das so erhaltene Isoacetophoron siedet unter 10 mm Druck bei 89°, unter 17 mm Druck bei ca. 100°. Die äufseren Eigenschaften entsprechen dem von Fittig [3]) beschriebenen Isophoron. 2. Durch Condensation mittelst Natrium-

[1]) Ann. Chem. 299, 160—192. — [2]) Daselbst 146, 103; Ber. 10, 855. — [3]) Ann. Chem. 110, 35.

äthylat. Natrium wurde in Aether eingepreſst, dazu die berechnete Menge Alkohol zugesetzt und der ätherhaltige Brei von Natriumäthylat in kleinen Portionen in Aceton gegossen, welches dadurch in lebhaftes Sieden gerieth. Die beste Ausbeute ergab sich bei Verwendung von etwa 1 Mol. Natriumäthylat auf 3 Mol. Aceton, sie betrug dann, ebenso wie bei der Condensation mittelst Aetzkalk, 5 bis 10 Proc. des angewandten Acetons. Nach mehreren Tagen wurde das Condensationsproduct durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure abgeschieden, in Aether aufgenommen und nach Abdunsten des Aethers im Vacuum fractionirt. In seinen Eigenschaften stimmt das Natriumäthylat-Phoron vollständig mit dem Aetzkalk-Phoron überein. — B. Derivate des Isoacetophorons. Aetzkalk-Phoron und Natriumäthylat-Phoron geben beide dasselbe leicht zersetzliche Phenylhydrazon, $C_{16}H_{20}N_2$, in schwach gelben, seidenartigen langen Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Beide bilden beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda am Rückfluſskühler zwei isomere Oxime, $C_9H_{15}NO$, welche durch Krystallisation aus Aether-Petroläther getrennt wurden. Die beiden Oxime wurden krystallographisch untersucht. Das eine derselben, aus Alkohol in hexagonalen Prismen erhalten, schmilzt bei 75°, das andere, in triklinen Nadeln krystallisirend, zeigt den Schmelzp. 99 bis 100°. Bei 17 mm Druck siedet das Gemenge der Oxime unzersetzt zwischen 95 und 135°, jedoch ist durch fractionirte Destillation keine Trennung zu ermöglichen; auch gelang es nicht, die eine der beiden Modificationen in die andere überzuführen. — C. Oxydation des Isoacetophorons. 25 g Isoacetophoron, in 2 Liter Wasser suspendirt, wurden mit einer Permanganatlösung in der Kälte in kleinen Portionen so lange versetzt, bis nach 24 stündigem Stehen keine Entfärbung mehr eintrat, die Lösung nach dem Ansäuern durch Aether ausgeschüttelt und das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oxydationsproduct bei 14 mm Druck destillirt. Es wurden vier Hauptfractionen erhalten. Die erste Fraction siedet bei 195 bis 210°. Aus derselben wurde durch mehrmaliges Rectificiren und Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether-Petroläther eine einbasische Säure, $C_9H_{14}O_4$, gewonnen. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt dieselbe in bei 99 bis 100° schmelzenden rhombischen Tafeln, welche krystallographisch untersucht wurden. Das Calciumsalz der Säure, erhalten durch Neutralisation mit Kalkmilch in der Wärme, krystallisirt mit 8 Mol. Wasser, welches erst bei 130° entweicht. Die zweite Fraction, bei 125 bis 150° siedend, enthält eine flüssige Monoketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, bei 12 mm Druck zwischen 145 und 147°

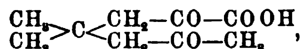
destillirend. Dieselbe gab ein unbeständiges Phenylhydrazon und ein beständiges, in Blättchen krystallisirendes Oxim. Letzteres schmilzt bei 89 bis 90° und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht löslich. Das Calciumsalz der Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser; der Aethylester siedet unter 14 mm Druck bei 104°. Die dritte Fraction, siedend zwischen 75 und 100°, ging nach dem Waschen mit Sodalösung fast ganz und constant bei 80° unter 14 mm Druck über. Die farblose Flüssigkeit, nach der Formel $C_8H_{12}O_2$ zusammengesetzt, erwies sich als Lacton der Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, in welche es durch Kochen mit starken Alkalien übergeht. Aus dem unter 75° siedenden Antheile wurde eine Säure isolirt, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig mit der von Anschütz und Kerp auf andere Weise erhaltenen asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure übereinstimmt. Dieselbe as-Dimethylbernsteinsäure wurde als Hauptreactionsproduct bei der Oxydation der Monoketomonocarbonsäure, $C_8H_{14}O_3$, bezw. des Lactons derselben durch Permanganat in alkalischer Lösung gewonnen. — Schlufsfolgerungen. Verfasser glauben auf Grund der erhaltenen Abbauproducte für das Isoacetophoron die Formel



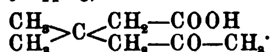
annehmen zu müssen, eine Formel, welche sich auch aus der Bildung des Isoacetophorons aus Mesityloxyd und Acetessigester[1]) ergiebt. Der Verlauf der Reaction ist wahrscheinlich derart, dafs sich zunächst 2 Mol. Aceton zu einer aldolartigen Verbindung zusammenlagern und diese sich dann mit einem dritten Molekül Aceton unter Wasseraustritt zu einem Diketon,



vereinigt. Letzteres bildet unter nochmaliger Abspaltung von Wasser und Ringschliefsung das Isoacetophoron. Für das erste Oxydationsproduct, die einbasische Säure $C_9H_{14}O_4$, ergiebt sich daraus die Formel



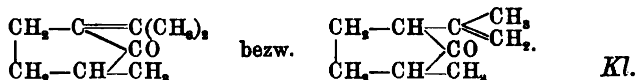
für die Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, die Formel



Die Bildung der as-Dimethylbernsteinsäure ist bei Annahme obiger Formeln ebenfalls leicht erklärlich. Das Auftreten zweier Oxime,

[1]) Ann. Chem. 297, 134.

welche nicht in einander umgewandelt werden konnten, läſst vermuthen, daſs neben dem Phoron von der angegebenen Constitution noch ein zweites gebildet wird, welches sich durch die Stellung der doppelten Bindung von ersterem unterscheidet. Jedenfalls aber ist das Isoacetophoron vollständig verschieden von dem Camphoron, für welches nach den Untersuchungen von Koenig und Eppens[1]) nur die beiden folgenden Formeln in Betracht kommen:



Kl.

Harry F. Keller und Philip Maas. Oxydation von Diacetyl[2]). — Verfasser vergleichen die beiden Diketone, Benzil und Diacetyl, die im Verhalten gegen Alkali und bei der Oxydation bemerkenswerthe Unterschiede zeigen. Benzil liefert beim Behandeln mit Alkali unter Wasseraufnahme Benzilsäure, während Diacetyl hierbei einen chinonartigen Körper liefern kann. Oxydationsmittel greifen Benzil nur sehr schwierig an, Diacetyl dagegen wird leicht oxydirt, wobei als Zwischenproduct zunächst Acetaldehyd, dann Essigsäure entsteht. Oxydation mittelst 3 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung durch Kochen am Rückfluſskühler ausgeführt. Gebildete Essigsäure als Baryumsalz und Silbersalz (analysirt) isolirt. Charakteristische Essigsäurereactionen mit Eisenchlorid und Essigestergeruch. Ausbeute quantitativ. Kaliumpermanganat oxydirt gleichfalls rasch zu Essigsäure. Salpetersäure dagegen oxydirt zu Oxalsäure. *Stl.*

Harry F. Keller und Philip Maas. Some new derivatives of diacetyl[3]). — Diacetyl wird von Wasserstoffsuperoxyd zu Essigsäure oxydirt. Verfasser haben die Einwirkung desselben Agens auf Dibrom- und Tetrabromdiacetyl untersucht. Aus dem erstgenannten entstand ein Gemisch von Bromessigsäure und Glycolsäure, die letztere jedenfalls secundär aus der Bromessigsäure gebildet: $CH_2Br.CO.CO.CH_2Br + HO.OH = 2CH_2Br.CO.OH$. Tetrabromdiacetyl liefert dagegen als Hauptproduct Pentabromaceton, C_3HBr_5O. — Verfasser haben weiter die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Diacetyl untersucht. Es wurden aber hierbei keine faſsbaren Producte erhalten. Aus Dibromdiacetyl und Cyanwasserstoff wurde jedoch eine bei 177° schmelzende Verbindung erhalten, die wahrscheinlich das Dicyanhydrin ist. — Das *Dichlordiacetyl*, $C_4H_4Cl_2O_2$, ist nicht früher beschrieben

[1]) Ber. 26, 810. — [2]) J. Frankl. Inst. 141, 224—227. — [3]) Daselbst 144, 379—385.

worden. Es wurde bei directer Chlorirung in Chloroformlösung gewonnen und schmilzt bei 124,5°. *Ht.*

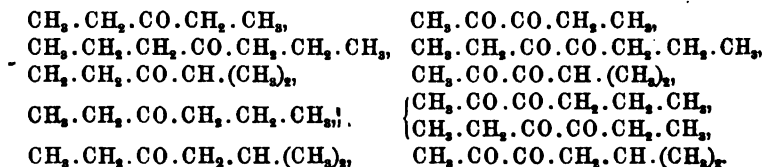
M. V. Vaillant. Ueber einige Metallderivate des Dithioacetylacetons[1]). — *Natriumverbindung* scheidet sich als ein amorphes, gelbes Pulver beim Eintragen von möglichst fein geschnittenem Natrium in die absolut-ätherische Lösung des Dithioacetylacetons ab und entspricht der Formel $C_{10}H_{12}S_2O_4Na_2$ (analysirt). Ferner entsteht sie bei Zufügen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zur ätherischen Lösung des Dithioacetylacetons. Gelbliche, mikroskopische, kleine Blättchen, im Geruch an Dithioacetylaceton erinnernd und Niesen erregend. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. An trockener Luft unveränderlich. Ueber 150° erhitzt verkohlend unter Aufblähen und Bildung von Acetylaceton und einer kleinen Menge eines übelriechenden, schwefelhaltigen Oeles. — *Kaliumverbindung* durch Eintragen von Kaliumäthylat in eine ätherische Dithioacetylacetonlösung. Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}S_2O_4K_2$ (analysirt). Sonst wie voriges. Beide reagiren alkalisch und werden beim Eintragen in verdünnte Säure unter Regenerirung des Dithioacetons zersetzt. Ebenso beim Liegen an feuchter Luft. — *Magnesiumverbindung:* aus alkalischer Dithioacetylacetonlösung durch Einwirkung auf ein lösliches Magnesiumsalz. Gelbliches, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Mg$ (analysirt). Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° noch nicht. — *Nickelverbindung:* wie vorige durch doppelte Umsetzung. Formel: $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Ni$ (analysirt). Mikroskopische Krystalle. Sehr löslich in siedendem Alkohol. Bei 120° sich nicht zersetzend. — *Kobaltverbindung:* Darstellung wie vorher. $(C_{10}H_{12}S_2O_4)Co$ (analysirt). Rothe, sehr kleine Octaëder. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. — *Kupferverbindung:* Darstellung wie vorige oder besser durch Eintragen von Kupferacetat in eine alkoholische oder ätherische Lösung des Dithioacetylacetons und tüchtiges Durchschütteln. Es bildet sich ein voluminöser, grüner Niederschlag von mikroskopischen Kryställchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und beim Abdampfen in sehr kleinen, dunkelgrünen Octaëdern sich abscheidend $(C_{10}H_{12}O_4S_2)Cu$ (analysirt). Zersetzt sich bei 100° analog der Natriumverbindung. — *Eisenverbindung:* durch doppelte Umsetzung $(C_{10}H_{12}S_2O_4)_3Fe_2$ (analysirt). Dunkelrothes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, in geringer Menge in Alkohol

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 514.

mit intensiv rother Farbe löslich; gut löslich in Chloroform. — *Aluminiumverbindung:* Gelblich-weifses, krystallinisches Pulver, $(C_{10}H_{12}O_4S_2)_3Al_2$ (analysirt). Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, gut in Chloroform. — *Uranverbindung*: Orangerothe, mikroskopische Kryställchen. Wenig löslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol und beim Abkühlen sich in perlmutterartig glänzenden Täfelchen abscheidend, $(C_{10}H_{12}S_2O_4)UO_2$ (analysirt). — *Wismuth-* und *Mangan*verbindung sind krystallinische, amorphe Pulver, ersteres gelblich, letzteres weifs. *Stl.*

M. Fileti u. G. Ponzio. Umwandlung der Ketone in α-Diketone. II. Aliphatische Ketone, $R.CH_2.CO.CH_2R'$[1]. — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung[2], in der die Resultate über die Oxydation der Ketone von der Formel CH_3COCH_2R durch Salpetersäure angegeben waren, berichten die Verfasser über die angestellten Versuche, betreffend die Oxydation von aliphatischen Ketonen, die zwei unter einander gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, dagegen keine mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe enthalten. Es sollte dadurch festgestellt werden, ob die Methylengruppe des kohlenstoffreicheren oder die des weniger reichen Alkoholradicals oxydirt würde. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial läfst sich diese Frage noch nicht definitiv beantworten. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde bei allen Ketonen unter denselben Bedingungen[3] ausgeführt. Die angewandten Ketone und die erhaltenen α-Diketone sind folgende:

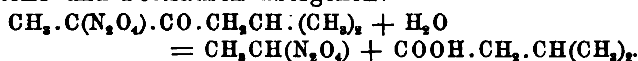


$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$,	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,	$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CO.CH.(CH_3)_2$,	$CH_3.CO.CO.CH.(CH_3)_2$,
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$,	$\{CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$,
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$,	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$.

Bezüglich der Dinitrokohlenwasserstoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Ketone entstehen, behaupten die Verfasser, dafs immer diejenige Dinitroverbindung erhalten wird, welche sich aus jenem Alkoholradical ableitet, zu dem die in Carbonyl sich verwandelnde Methylengruppe gehört. So erhält man aus Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon, welche das Acetylisobutyryl resp. Acetylisovaleryl liefern, das Dinitroäthan, während aus Aethylpropylketon, das eine Mischung von Acetylbutyryl und Dipropionyl liefert, Dinitroäthan und Dinitropropan entsteht. Unter den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf

[1]) J. pr. Chem. 55, 186. — [2]) Daselbst 51, 498. — [3]) Daselbst, S. 502.

Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon entstehenden Producten befinden sich einige neue Körper, die bei der Verarbeitung der anderen Ketone nicht zu isoliren waren. Die Formeln dieser Verbindungen sind: $CH_3 . C.(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$ und $CH_3 . C.(N_2O_4) .CO.CH_2 . CH(CH_3)_2$. In Folge dessen können sie als *Acyldinitroäthane* angesehen werden. Die Verbindungen sind fest, unlöslich in Wasser, haben campherartigen Geruch und krystallisiren leicht. Die gleichen Verbindungen sind auch bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone erhalten worden. Eine besondere Eigenschaft zeichnet diese Körper aus, dafs sie nämlich leicht 1 Mol. Wasser aufnehmen und damit in Dinitrokohlenwasserstoffe und Fettsäuren übergehen:



$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2CH : (CH_3)_2 + H_2O$$
$$= CH_3CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2.$$

Verdünnter Alkohol, Carbonate, Alkalihydroxyde und Ammon wirken ebenfalls leicht ein, während die Bicarbonate und verdünnte Säuren erst nach einiger Zeit reagiren. Den wasserfreien Säuren gegenüber sind sie sehr widerstandsfähig, so lösen sie sich in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure auf und fallen nach Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Anilin, Blausäure, Phosphortrichlorid wirken nicht auf dieselben ein. *Diäthylketon.* Die Oxydation verläuft sehr energisch, die Flüssigkeit nimmt schon in der Kälte braunrothe Färbung an. Beim Behandeln mit Wasser löst letzteres das Diketon auf, während das Dinitroäthan zurückbleibt. Die wässerige Lösung wird destillirt und das gelbe Destillat mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Hierbei entfärbt es sich und nach einiger Zeit scheidet sich das Dioxim des *Acetylpropionyls* ab. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmelzp. 172 bis 173°. Das von der wässerigen Lösung getrennte *Dinitroäthan* wird in Wasser suspendirt und die Flüssigkeit nach Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction mit Aether ausgeschüttelt. Der wässerige Theil wird nach Trennung vom Aether mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Um nun das überdestillirte Dinitroäthan in das Kaliumsalz überzuführen, wird es in kaliumcarbonathaltigem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Salz scheidet sich in Form kleiner, gelber Prismen ab, die am Lichte roth werden, im Dunkeln aber wieder die ursprüngliche Farbe annehmen. Die Ausbeute beträgt 7 Proc. des angewandten Ketons an Dinitroäthankalium, 24 Proc. dagegen an

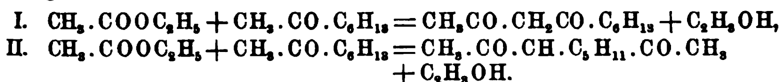
Dioxim. *Dipropylketon.* Die Reaction ist wenig energisch. Das Reactionsproduct, ein gelbes Oel, wird mit Wasser und Salpeterlösung gewaschen. Es enthält den gröfsten Theil des Diketons und Dinitropropans und wird zunächst mit Kaliumcarbonatlösung behandelt und dann mit Aether extrahirt. In der alkalischen Lösung ist das *Dinitropropan* enthalten, das daraus wie das Dinitroäthan gewonnen wird. Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat behandelt. Die Producte, das Dioxim des Diketons und das Oxim des unveränderten Dipropylketons, werden mit Wasserdampf destillirt, bis das Dioxim überzugehen beginnt. Die Ausbeute an Dinitropropankalium beträgt 28 Proc., an Dioxim 35 Proc. Wenn man das Dioxim mit 20 proc. Schwefelsäure destillirt, so erhält man das Diketon als gelbes Oel, das leichter als Wasser und darin schwer löslich ist. Von diesem *Propionylbutyryl*, $CH_3CH_2CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, ist das Dioxim und das Osazon dargestellt worden. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmelzp. 167 bis 168°. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wenig braun gefärbten Blättchen, die bei 106° schmelzen. *Palmiton* reagirt unter den bei den anderen Ketonen eingehaltenen Bedingungen nicht mit Salpetersäure. Im geschlossenen Rohre während acht Stunden bei 100° mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, erwärmt, gab es mit Wasserdampf nicht flüchtige Zersetzungsproducte, aber weder Diketon noch Dinitrokohlenwasserstoffe. *Aethylpropylketon* liefert zwei Diketone und zwei Dinitrokohlenwasserstoffe. Die Behandlung der Reactionsflüssigkeit ist dieselbe wie beim Dipropylketon. Die erhaltenen beiden *Dioxime* lassen sich nur durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trennen. Das eine schmilzt bei 155 bis 159°, das andere bei 160 bis 166°. Beide Dioxime wurden zunächst durch Kochen mit 20 proc. Schwefelsäure in die Diketone verwandelt und letztere durch Kochen mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung in die Osazone. Nach dem Umkrystallisiren der Producte aus Alkohol schmilzt das dem höher schmelzenden Dioxim entsprechende Osazon bei 135 bis 136° und das andere bei 160 bis 161°. Das erstere ist identisch mit dem von v. Pechmann[1]) dargestellten Osazon des Acetylbutyryls, das letztere leitet sich wahrscheinlich vom Dipropionyl ab und bildet gelbe Prismen. Den beiden Diketonen entsprechen die zwei erhaltenen Dinitroverbindungen, das Dinitroäthan und

---

[1]) Ber. 22, 2119.

das Dinitropropan. Die beiden Kaliumsalze wurden auf mechanischem Wege getrennt, indem man sie zunächst dem directen Sonnenlichte aussetzte und dann in Folge der Rothfärbung das Dinitroäthankalium aussuchte. *Aethylisopropylketon* liefert bei der Oxydation das Diketon, Acetylisobutyryl, in Form eines mit Wasserdampf flüchtigen, gelben Oeles, das bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat ein in Benzol unlösliches *Dioxim*, Schmelzp. 155 bis 158°, und zwei in Benzol lösliche *Monoxime* giebt, von denen das eine, $CH_3.CO.C{=}NOH.CH(CH_3)_2$, bei 75° und das andere, $CH_3.C{=}NOH.CO.CH(CH_3)_2$, bei 94° schmilzt. Aus beiden entsteht mit Hydroxylamin das gleiche Dioxim. Neben dem Diketon entsteht noch das Dinitroäthan und das *Isobutyryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$, das aus Schwefelkohlenstoff in feinen Nadeln von campherartigem Geruch krystallisirt. Schmelzp. 58°. *Aethylisobutylketon* giebt bei der Oxydation das *Acetylisovaleryl*, dessen *Dioxim* bei 171 bis 172° schmilzt [1]). Ferner entsteht neben Dinitroäthan das *Isovaleryldinitroäthan*, $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dasselbe bildet breite Blättchen von campherartigem Geruch und ist wenig löslich in Petroläther. Von Wasser wird es zerlegt nach folgender Gleichung: $CH_3C(N_2O_4).CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3.C.(N_2O_4).H + COOH.CH_2.CH.(CH_3)_2$. *Kb.*

J. Kramers. Sur les dérivés mono- et diméthyliques (3) de l'acétyleméthylehexylecétone [2-4-décadion] [2]). — Bei der Condensation von Methylhexylketon mit Essigester waren zwei Fälle in Bezug auf den Verlauf der Reaction möglich:

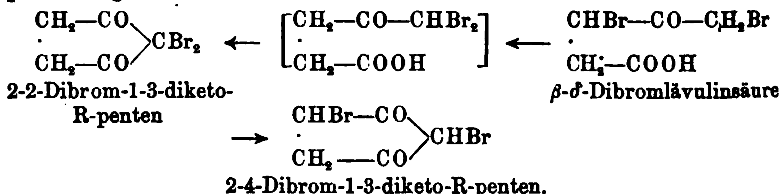

I. $CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_{13} = CH_3CO.CH_2CO.C_6H_{13} + C_2H_5OH$,
II. $CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_{13} = CH_3.CO.CH.C_5H_{11}.CO.CH_3 + C_2H_5OH$.

Im ersten Falle erhält man demnach ein Product, das zwei alkylirbare Wasserstoffatome enthält, während das zweite Product nur ein durch Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Verfasser erhielt nun bei seinen Versuchen sowohl das Monomethyl- als auch das Dimethylderivat, jedoch in wesentlich verschiedener Ausbeute. *Acetylmethylhexylketon* wurde erhalten, als 75 g Methylhexylketon (Schmelzp. — 16°) in 525 g Essigester unter Zusatz von 13,5 g drahtförmigen Natriums gelöst wurden. Zunächst mufs das Gemisch stark gekühlt werden, schliefslich wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Natriums erwärmt. Man giefst dann das Reactionsgemisch in schwach saures Eiswasser.

[1]) Ber. 22, 2123. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 116—125.

Der Aetherauszug wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und im Vacuum fractionirt. Verfasser erhielt so 100 g des Diketons, das bei 130 bis 131° unter 23 mm Druck siedet, bei — 6° schmilzt und bei 15° das spec. Gew. 0,913 zeigt. Zu einer Lösung von 3,25 g Natrium in 40 g Alkohol läfst man dann unter Umschütteln 25 g des Diketons und 20 g Methyljodid tropfenweise zufliefsen. Da die Reaction nicht mit Abgabe von Wärme verbunden ist, erhitzt man unter Rückflufs zweieinhalb bis drei Stunden. Das überschüssige Methyljodid und der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Aethers ging im Vacuum das farblose, eigenthümlich riechende *Monomethylderivat* des *3-Decadions* über bei 143 bis 144° unter dem Druck von 23 mm. Es wird noch nicht bei — 40° fest. Das specifische Gewicht beträgt 0,916. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus dem Monomethyl-3-decadion wird das *Dimethylderivat* dargestellt, das unter 18 mm Druck bei 142,5 bis 143,5° siedet und bei — 40° nicht erstarrt. Die Dichte bei 15° beträgt 0,912. Das Monomethyl-3-decadion bildet insofern von der Regel von Claisen eine Ausnahme, als es noch ein Kupferderivat zu bilden vermag. Dasselbe ist in ätherischer Lösung meergrün gefärbt, während die Kupferverbindung des nicht methylirten Productes blauviolett ist. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Methyl-3-decadion wurde in schwacher Ausbeute Aethylhexylketon erhalten nach der Gleichung: $CH_3.CO.C.HCH_3.CO.C_6H_{13} + KOH = CH_3.CO.OK + CH_3.CH_2.CO.C_6H_{13}$. *Mr.*

Ludwig Wolff. Ueber Abkömmlinge des Pentamethylens und R-Pentens[1]). — Die β-δ-Dibromlävulinsäure, welche sich nach den Versuchen des Verfassers beim Kochen mit Wasser wie ein Gemisch von δ-δ- und β-β-Dibromlävulinsäure verhält, indem sie dabei Glyoxylpropionsäure, $CHO.CO.CH_2.CH_2COOH$, und Diacetyl liefert, zeigt ähnliche Umlagerungen auch bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure; es werden dabei unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zwei Dibrom-R-diketopentene gebildet:



[1]) Ann. Chem. 294, 183—205.

Die 2-2-Dibromverbindung bildet sich hauptsächlich beim Erwärmen der Dibromlävulinsäure mit stark rauchender Schwefelsäure, das „normale“ 2-4-Dibrompentenderivat mit concentrirter oder nur wenig SO_3-haltiger Schwefelsäure. Letzteres schmilzt bei 99°, ersteres bei 137°. Die angenommene Structur der Verbindungen wird durch folgende Erwägungen gestützt: 1. Zunächst steht diese Bildung von Diketo-R-pentenderivaten mit den von Zincke[1]) und von Hantzsch[2]) gemachten Beobachtungen der Bildung solcher Körper aus halogenisirten δ-Ketonsäuren und α-δ-Diketonsäuren im Einklang. Dementsprechend giebt die β-δ-Dichlorlävulinsäure mit concentrirter Schwefelsäure das bereits von Zincke[3]) aus Pentachloracetcrotonsäure erhaltene *2-4-Dichlor-1-3-diketo-R-penten*. 2. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff bildet das 2-2-Dibromderivat ein *2-2-4-5-Tetrabromdiketopentamethylen*, Schmelzp. 83°, welches, mit essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung erwärmt, *2-2-4-Tribromdiketo-R-penten*, Schmelzp. 120°, mit Essigsäure *2-2-4-Tribrom-5-oxydiketopentamethylen*, Schmelzp. 146°, liefert. Das 2-4-Dibromdiketo-R-penten giebt *2-4-4-5-Tetrabromdiketopentamethylen*, Schmelzp. 83 bis 84°, aus welchem mit Natriumacetat *2-4-5-Tribromdiketo-R-penten*, Schmelzp. 116°, entsteht. 3. Das 2-2-Dibromdiketo-R-penten wird durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zu *Dibromdinitromethan*, $Br_2C(NO_2)_2$, und Fumarsäure und ferner zu *Tribromacetylacrylsäure*, $CBr_3CO.CH:CH.COOH$, Schmelzp. 156°, gespalten, welche letztere durch Sodalösung leicht in Bromoform und Maleïnsäure zerfällt. Das 2-4-Dibromdiketo-R-penten giebt ebenso *Brompikrin*, $CBr_3(NO_2)$, und *Bromfumarsäure*, COOHCBr:CHCOOH. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-δ-Dibromlävulinsäure entsteht deren *Anhydrid*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 138°. *Schr.*

W. Dieckmann[4]) veröffentlichte eine vorläufige Notiz über das *1, 2-Diketopentamethylen* (Cyklopentadion-1-2). Er erhielt dasselbe durch Verseifung des früher von ihm[5]) beschriebenen 1, 2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters nach der von v. Baeyer[6]) zur Ueberführung des Succinylobernsteinsäureesters in p-Diketohexamethylen benutzten Methode. Die Verseifung des 1,2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters verläuft ganz analog der von Fittig, Daimler und Keller[7]) beschriebenen Ueberführung des Ketipinsäureesters in Diacetyl. Das auf solche Weise

---

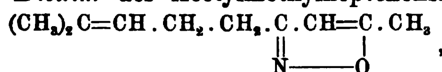
[1]) Ber. 26, 513. — [2]) Ber. 22, 1238. — [3]) Ber. 26, 517. — [4]) Ber. 30, 1470. — [5]) Ber. 27, 955. — [6]) Ann. Chem. 278, 91. — [7]) JB. f. 1888, S. 1874 ff.

gewonnene *1, 2-Diketopentamethylen*, $C_5H_6O_2$, bildet eine wasserhelle, unter 20 mm Druck bei 105° siedende Flüssigkeit, welche zu einer fast farblosen Krystallmasse vom Schmelzp. 55° erstarrt. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. In seinen physikalischen Eigenschaften ist es von den 1,2-Diketonen der Fettreihe völlig verschieden. Mit diesen, sämmtlich intensiv gelb gefärbte, nicht erstarrende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Oele von stechendem Geruch darstellenden Körpern hat es fast nur die aufserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser gemein und verhält sich zu ihnen, seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie etwa das p-Diketohexamethylen zu seinen Isomeren in der Fettreihe, dem Acetonylaceton. Das chemische Verhalten des 1, 2-Diketopentamethylens entspricht dagegen ganz demjenigen der 1,2-Diketone der Fettreihe. Wie diese ist es gegen Säuren äufserst beständig, wird aber durch Alkalien sofort unter intensiver Braunfärbung verändert, die wohl auf Bildung eines chinogenartigen Körpers beruht. Mit Hydroxylamin liefert das 1,2-Diketopentamethylen ein farbloses, unter Zersetzung bei ca. 210° schmelzendes, in den organischen Lösungsmitteln schwer lösliches *Dioxim*. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung giebt es ein *Osazon*, $C_{17}H_{18}N_4$, welches als anfangs gelber und dann dunkelvioletter Niederschlag ausfällt und, aus Alkohol krystallisirt, in permanganatähnlichen, zu einem bräunlichen Pulver zerreibbaren, bei 146° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Diketon in wässerig-alkoholischer, essigsaurer Lösung entsteht ein bei 111° schmelzendes *Monoanil*, $C_{11}H_{11}NO$. Brom verwandelt das Diketon in Schwefelkohlenstofflösung in ein *Tribromdiketopentamethylen*, $C_5H_3O_2Br_3$, welches aus der Lösung in Petroläther in schönen, bei 155° schmelzenden Krystallnadeln ausfällt. Endlich wurde auch noch die Bildung eines *Chinoxalins* mit o-Toluylendiamin constatirt. Hieran anschliefsend bemerkte Verfasser noch, dafs er die früher von ihm [1]) bei dem Adipinsäureester ausgeführte Ringschliefsung zu dem β-Ketopentamethylencarbonsäureester auf die β-Methyladipinsäure übertragen hat, und er dadurch zu dem Methyl-β-ketopentamethylensäureester gelangt ist, von welchem aus, durch Einführung der i-Butylgruppe und Abspaltung der Carbäthoxylgruppe, versucht werden soll, zu einem Isomeren des Menthons mit fünfgliedrigem Kohlenstoffring zu gelangen. *Wt.*

---

[1]) Ber. 26, 102.

Ph. Barbier u. G. Leser. Ueber das Acetylmethylheptenon. Methyl-2-nonen-2-dion-6-8 [1]). — Das Methylheptenon vereinigt sich leicht mit Essigäther in Gegenwart von Natrium zu dem ungesättigten Diketon, Acetylmethylheptenon. Die Verfasser beschreiben die Darstellung, Eigenschaften und einige Derivate dieses Körpers. Zu einer Mischung von 500 g Essigäther und 250 g natürlichem Methylheptenon giebt man auf einmal 46 g Natrium. Die alsbald eintretende Reaction ist sehr heftig, man verbindet deshalb zweckmäfsig die Flasche mit einem Rückflufskühler. Wenn sich die Masse beruhigt hat, erhitzt man noch auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Natriums, dann giefst man das Product noch heifs in 200 g 50 proc. Essigsäure, fügt 200 g Wasser hinzu und trennt dann die beiden Schichten. Der specifisch leichtere Theil wurde rectificirt, anfangs zur Entfernung von Alkohol und Essigäther unter gewöhnlichem Druck, später im Vacuum. Die bei 110 bis 130° unter 15 mm Druck destillirenden Antheile wurden mit einer lauwarmen Mischung von Natriumacetat und Kupfersulfat, im Verhältnifs von 250 g Rohproduct zu 1 kg Natriumacetat und 1 kg Kupfersulfat, einige Minuten kräftig geschüttelt und auf dem Wasserbade erhitzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein blafsblaues, krystallinisches Pulver dar, Schmelzp. 132 bis 133°. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man reines *Acetylmethylheptenon*, das unter 15 mm Druck bei 114 bis 115° und unter gewöhnlichem Druck bei 223 bis 224° siedet, wobei geringe Zersetzung eintritt. Das Diketon ist eine farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch, specifisches Gewicht bei 0° = 0,954. Die Ausbeute ist genügend, doch nicht der Theorie entsprechend. Die Constitution der Verbindung drücken die Verfasser durch folgende Formel aus: $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2CO.CH_2.COCH_3$. *Einwirkung von Hydroxylamin.* Eine alkoholische Lösung von Acetylmethylheptenon wird mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Soda eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird mit Wasser gefällt und das Product im Vacuum destillirt. Das Destillat enthält das *Oxazol* und der Rückstand das *Dioxim* des Acetylmethylheptenons. Das Oxazol,


$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.C.CH{=}C.CH_3$ (C=N—O—C ring),

siedet bei 118 bis 119° unter 14 mm Druck, das Dioxim krystallisirt aus Benzol in farblosen Krystallen, Schmelzp. 109 bis 110°.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 748—751.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Eine Lösung von 1 Mol. Phenylhydrazin in 80 proc. Essigsäure wurde mit der entsprechenden Menge Acetylmethylheptenon auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Das auf Zusatz von Wasser abgeschiedene Oel siedet bei 182° unter 8 mm Druck und hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$. *Einwirkung von Monochloressigäther* auf Natriumacetylmethylheptenon. Wenn man die alkoholische Lösung des Natriumacetylmethylheptenons mit Monochloressigäther in molekularen Verhältnissen einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so kann man aus dem Reactionsproducte drei verschiedene Säureester isoliren. *Ester A* siedet bei 182 bis 184° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, spec. Gew. $D_0 = 0{,}928$. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.COOH$, die eine farblose, önanthylsäureähnlich riechende Flüssigkeit ist und bei 216 bis 218° siedet. *Ester B* ist Lävulinsäureester. *Ester C* ist unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung nicht destillirbar, Siedep. 152 bis 154° unter 14 mm Druck, spec. Gew. $D_0 = 0{,}988$. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, die aus Ligroin in schönen weifsen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 57°. Das *Hydrazon* dieses Ketonsäureäthers schmilzt bei 93° und siedet gegen 235 bis 240° unter 15 mm Druck. *Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetylmethylheptenon.* Hierbei entsteht das *Aethylacetylmethylheptenon*, Siedep. 133 bis 135° unter 15 mm Druck. Andere Derivate des Acetylmethylheptenons, besonders die, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure erhält, werden die Verfasser in einer späteren Mittheilung beschreiben. *Kb.*

Th. Zincke und A. Rohde [1]) berichteten im Anschlufs an die frühere Untersuchung von Zincke und Küster [2]) über die *Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlorketo-R-penten vom Schmelzp. 28°.* Sie erhielten durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das Hexachlorketo-R-penten in Benzollösung unter Kühlung, nachdem nach zwölfstündigem Stehen der ausgeschiedene Salmiak abfiltrirt, dieser mit Aether gut nachgewaschen, der Aether und das Benzol abdestillirt und der Rückstand aus heifsem Benzol oder auch aus Aether-Benzin umkrystallisirt war, das *Amidopentachlorketo-R-penten*, $C_5Cl_5O(NH_2)$ resp. $C_5Cl_5(OH)NH$, in farblosen, rhombischen Blättchen (aus Benzol), oder in grofsen,

[1]) Ann. Chem. **299**, 367. — [2]) JB. f. 1890, S. 1181 ff.; siehe auch Ann. Chem. **296**, 138.

anscheinend rhomboëdrischen Krystallen (aus Aether-Benzin). Die so gewonnene Verbindung schmilzt bei 118°, wird sie dagegen aus heifsem Wasser, heifser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure krystallisirt, so erhält man sie in langen, farblosen, bei 127° schmelzenden Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol wieder rhombische, bei 118° schmelzende Blättchen liefern. In Alkohol und Aether ist das Amid leicht, in Benzol weniger leicht, in Benzin schwer löslich. Aufser von Chlor, welches sich addirt, und von Zinnchlorür, welches es zu der Verbindung $C_5Cl_2O_2H_2$ reducirt, wird das Amid von anderen Reagentien nur schwer angegriffen. Salzsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, concentrirte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Alkali wird das Amid unter Verbreitung eines intensiven Isonitrilgeruches zunächst ohne Veränderung gelöst, in der Wärme oder bei längerem Stehen tritt aber weitgehende Zersetzung unter Bräunung der Flüssigkeit ein. Wird das Amidopentochlorketo-R-penten in Eisessiglösung (10 Thle.) mit Chlor gesättigt, und diese Lösung nun zehn bis zwölf Stunden verschlossen stehen gelassen, so fällt aus derselben *Amidoheptachlorketo-R-pentylen*, $C_5Cl_7ONH_2$, aus, welches aus Benzin krystallisirt in stark glänzenden, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen von monoklinem Habitus erhalten wird. Es besitzt nur schwachen, aber doch charakteristischen, an den Geruch der gechlorten Ketopentene erinnernden Geruch, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schmilzt bei 72° und siedet unter 30 bis 33 mm Druck unzersetzt bei 165°. Aus diesem Heptachlorid Salzsäure abzuspalten und es in ein Imid überzuführen, gelang nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es auch in der Wärme nicht angegriffen; in wässerigem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen damit tritt sehr langsam Einwirkung unter Bräunung der Flüssigkeit ein. Durch alkoholisches Kali wird es rasch unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt. Durch Zinnchlorür wird es in die auch aus dem Pentachlorderivat entstehende Verbindung $C_5Cl_2O_2H_2$ übergeführt. Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf das Heptachlorid. Wird das Amidopentachlorketo-R-penten oder das Amidoheptachlorketo-R-pentylen (1 Thl.) mit Wasser (10 Thln.) und einer frisch bereiteten Lösung von Zinn (1 Thl.) und concentrirter Salzsäure (3 Thln.) so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen, so fällt beim Erkalten aus der Lösung *Dichlordiketo-R-penten (Dichloroxyketo-R-pentin)*, $C_5Cl_2O_2H_2$, aus, welches aus Benzol in dicken, meist etwas gelblichen Blättchen von anscheinend rhombischem Habitus krystallisirt. Bei langsamem Ver-

dunsten der Benzollösung erhält man gut ausgebildete, monokline Tafeln. Das Dichlordiketo-R-penten ist in Aether, Wasser und Eisessig schwer, in Alkohol leichter löslich, schmilzt bei 162° und sublimirt sehr leicht in grofsen, glänzenden Blättchen. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Von Säuren und von Oxydationsmitteln wird es nicht angegriffen, beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverbindung. Alkali löst das Dichlordiketo-R-penten mit tiefrother Farbe, welche bald in ein schmutziges Braun übergeht; Säuren fällen aus dieser Lösung braune, amorphe Flocken aus. Leitet man Chlor in das in 10 Thln. Eisessig vertheilte Dichlordiketo-R-penten ein, so erhält man *Hexachlor-m-diketo-R-pentylen*, $C_5Cl_6O_2$, in dicken, farblosen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslichen, bei 70° schmelzenden, einen intensiven, an Campher und Chinon erinnernden Geruch besitzenden, leicht flüchtigen Krystallen. Dieses Hexachlor-m-diketo-R-pentylen wird durch Zinnchlorür leicht reducirt, aber nicht zu dem Tetrachlordiketon, $C_5Cl_4O_2$, wie man erwarten sollte, sondern wieder zu dem Dichlordiketo-R-penten, $C_5Cl_2O_2H_2$. Alkali spaltet das Hexachlor-m-diketo-R-pentylen in Dichloressigsäure, welche aber nicht isolirt werden konnte und in Trichloracrylsäure, welche in farblosen, bei 74 bis 75° schmelzenden Prismen und Tafeln gewonnen wurde. Durch Behandeln mit Ammoniakgas in Benzollösung unter Kühlung wird das Hexachlor-m-diketo-R-pentylen in das *Amid der Dichloracetyltetrachlorpropionsäure*, $C_5Cl_6O_2NH_3 = CCl_2H-CO-CCl_2-CCl_2-CONH_2$, übergeführt, welches aus Salpetersäure in grofsen, prismatischen Krystallen, aus Wasser oder Benzol in feinen, farblosen Nadeln oder kleinen, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzp. 155 bis 156° erhalten wird. In Alkalien löst sich das Amid ohne Veränderung; von concentrirter Salzsäure wird es bei 150° unter Bildung einer flüssigen Säure und eines indifferenten Körpers angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure spaltet das Amid Salzsäure ab unter gleichzeitiger Bildung von harzigen Producten; ob gleichzeitig ein Imid entsteht, konnte nicht sicher entschieden werden. Zinnchlorür entzieht dem Amid 2 At. Chlor und es entsteht hierbei das *Amid der Dichloracetyldichloracrylsäure*, $C_5Cl_4O_2NH_3 = CCl_2H-CO-CCl=CCl-CONH_2$, vom Schmelzp. 190°, welches mit dem von Zincke u. Rabinowitsch[1]) beschriebenen Amid völlig identisch gefunden wurde. Beim Er-

[1]) JB. f. 1891, S. 1372 ff.

wärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt dieses Amid der Dichloracetyldichloracrylsäure sich in das aus Alkohol in weifsen, bei 203° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Imid*, C_5Cl_4ONH, welches durch Lösen in Natronlauge in das in stark glänzenden Krystallen sich ausscheidende, charakteristische Natriumsalz [1]) übergeführt wird. *Wt.*

F. Bergmann und Br. Franke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Amido-p-kresol und o-Toluylendiamin: 1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexen und Umwandlungsproducte [2]). — Zur Darstellung des *1-Methylpentachlor-3,4-diketo-R-hexenhydrates*, $C_6Cl_5(CH_3)O_2 . 2H_2O$, wurden 20 g salzsaures as. o-Toluylendiamin in einem Gemisch von 140 g Eisessig und 20 g concentrirter Salzsäure suspendirt und während mehrerer Stunden ein kräftiger Chlorstrom durchgeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit hellgelb ist. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit vom Chlorammon abgesaugt, im Vacuum der gröfste Theil der Essigsäure verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt. Die allmählich sich abscheidenden Krystalle des Hexenhydrates werden mit 50 proc. Eisessig gewaschen. Die Ausbeute an Diketon beträgt 75 Proc. der berechneten. m-Amido-p-kresol eignet sich zur Darstellung des Ketochlorids nur in völlig reinem Zustande, weil anderenfalls reichliche Mengen von flüssigen Nebenproducten entstehen. Das Ketochlorid ist in Eisessig, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Schmelzp. 90°. Die Verbindung enthält, aus Benzol krystallisirt, 2 Mol. Krystallwasser, das zwar über concentrirte Schwefelsäure verloren geht, aber beim Stehen an feuchter Luft wieder aufgenommen wird. Die wasserfreie Verbindung bleibt als hellrothes Oel zurück. Aus dem Methylpentachlordiketo-R-hexenhydrat entsteht durch Reduction mit Zinnchlorür in eisessigsaurer Lösung das *1-2-5-6-Methyltrichlorbrenzcatechin*, das durch Zugeben von concentrirter Salzsäure zur Lösung ausfällt. Es bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 179 bis 180°. Die *Acetverbindung*, $C_6(CH_3) . Cl_3 . (OCH_3CO)_2$, stellt farblose Täfelchen dar, Schmelzp. 161°. Das Methyltrichlorbrenzcatechin wird beim Eintragen in ein Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und Salpetersäure, 1,4 spec. Gew., zu dem *1-2-5-6-Methyltrichlor-o-benzochinon* oxydirt. Dasselbe ist sehr leicht löslich, ausgenommen in Wasser, und schmilzt bei 103°. Das Hexenhydrat erleidet bei der Behandlung mit

[1]) Siehe Th. Zincke und O. Fuchs, JB. f. 1893, S. 846. — [2]) Ann. Chem. 296, 159—179.

Soda eine Spaltung in *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5Cl_5.(CH_3).OH.COOH$, ($CH_3:OH = 1:3$), und einen *indifferenten Körper*, $C_{12}H_6Cl_6O_2$, der als Hauptproduct dabei entsteht. Die Säure bildet schneeweifse Nadeln, Schmelzp. 99,5°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heifsem Aether, schwerer in Benzol, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und läfst sich sehr leicht mit Soda, Natriumacetat oder auch mit Wasser quantitativ in die indifferente Verbindung verwandeln. Die *Acetverbindung* der Säure bildet weifse Krystallnadeln und schmilzt bei 161°. Chromsäure oxydirt die Säure zu *α-Methylpentachlorketo-R-penten*, $C_5Cl_5(CH_3).O$ ($CH_3:O = 1:3$). Die beiden bis jetzt bekannten Ketochloride dieser Zusammensetzung unterscheidet Verfasser als α- und β-Keton. Das *α-Keton* entsteht aus der oben angeführten Oxycarbonsäure durch Oxydation mit Chromsäure, wobei sich als Nebenproduct Methyltetrachlorbutincarbonsäure bildet, und ist ein hellgelbes Oel von charakteristischem Geruch, Siedepunkt bei 35 mm Druck 160 bis 165°. Es reagirt mit Ammoniak unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_5Cl_4.NH_2.CH_3.O$, Schmelzp. 137°. Das *β-Keton* entsteht bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das ursprüngliche Diketochlorid, wobei sich als Nebenproduct auch das flüssige α-Keton und eine bei 180° sublimirende Säure bildet. Es stellt, aus Benzin krystallisirt, grofse Krystalle dar vom Schmelzp. 92°, die sehr leicht löslich sind, ausgenommen in Wasser. Ammoniakgas wirkt auf die ätherische Lösung des β-Ketons nicht ein. Unterschied vom α-Keton. Natronlauge zersetzt es bei Wasserbadtemperatur. Ueberschüssiges Phenylhydrazin wirkt ein unter Bildung der in dunkelrothen Nadeln oder Blättchen krystallisirenden Verbindung $C_5Cl(N_2H_2.C_6H_5)_2.CH_3.O$, Schmelzp. 200°. Mit Cyankalium liefert das β-Keton ein Additionsproduct, das auf Zusatz von Salzsäure in das *β-Methylpentachlor-R-pentenoxycyanid*, $β.C_5Cl_5(CH_3).OH.CN$, übergeht. Dasselbe schmilzt bei 110° unter Abspaltung von Cyanwasserstoff. *α-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, $C_4Cl_4.CH_3.COOH$, wird als Nebenproduct bei der Darstellung des flüssigen α-Ketons oder durch Einwirkung von Natronlauge auf das α-Keton gewonnen. Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in kaltem Benzol und Eisessig und sehr schwer in kaltem Benzin. Sie stellt farblose, compacte Krystalle dar, Schmelzp. 146°. Der *Methylester* ist ein farbloses, schwach riechendes Oel. Durch Behandlung mit Natriumamalgam geht die Säure in *α-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6.CH_3.COOH$, über. Letztere Verbindung ist flüssig, farblos und besitzt den charak-

teristischen Fettsäuregeruch; sie addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom. Das *Dibromid* krystallisirt aus Petroläther in vierseitigen Prismen, Schmelzp. 104 bis 105°. Die Butylencarbonsäure geht bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure [1]) in das Lacton der *Methyloxyvaleriansäure* über. Dasselbe ist flüssig und siedet bei 205¼ bis 205¾°. Die *indifferente Verbindung* $C_{10}.Cl_6.(CH_3)_2.O_2$ wird erhalten aus der Pentachloroxycarbonsäure bei der Behandlung mit Wasser oder Natriumacetat, deshalb entsteht sie auch immer als Nebenproduct bei der Darstellung der Oxycarbonsäure. $2C_5Cl_5(CH_3).OH.COOH = C_{10}Cl_6(CH_3)_2.O_2 + 4HCl + 2CO_2$. Die Verbindung ist in kaltem Benzol oder Eisessig nicht leicht löslich, in Benzin fast gar nicht, und krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 182°. Bei der Behandlung mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre bei 150° findet ein Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_6Cl_8O$, einer wachsweichen Masse, die bei 245 bis 247° im geschlossenen Rohre schmilzt, im offenen Rohre aber zuvor schon sublimirt. Neben der indifferenten Substanz ist bei der Darstellung derselben noch eine *Säure* von der Zusammensetzung $C_5.Cl_2.CH_3.O_2.COOH$ gewonnen worden, die aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, kurzen Nadeln krystallisirt und bei 218° unscharf schmilzt. Das *Baryumsalz* bildet kleine, seidenartige Nadeln und der *Methylester*, der durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung der Säure mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, perlmutterglänzende, dicke Nadeln, Schmelzp. 94,5°. Die Säure erleidet beim Erwärmen mit Barytwasser einen Verlust von Kohlensäure unter Bildung einer neuen Säure. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Säure bei 160° nicht ein. Verfasser vermuthet in der Säure $C_5.Cl_2.CH_3.O_2.COOH$ noch eine R-Pentenverbindung, die aber bei der Einwirkung von Barytwasser eine Ringspaltung erfährt. *Kb.*

W. Prenntzell. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Trichlor-o-diamidotoluol: 1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte [2]). — Als Ausgangsmaterial diente 1-4-5-6-Trichlortoluol, CH_3=1, das nach den Angaben von Seelig [3]) durch Einwirkung von Chlor auf mit Eis gekühltes Toluol dargestellt wurde. Das Product ist dann mit einer Mischung von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, 1,9 spec. Gew., 3 Thln. rauchender

[1]) Vgl. Fittig, Ber. 27, 3364. — [2]) Ann. Chem. 296, 180—198. — [3]) JB. f. 1885, S. 743.

Salpetersäure, 1,5 spec. Gew., und 1 Thl. roher Schwefelsäure in eine Dinitroverbindung und letztere durch Reduction mit Zinnchlorür in das *1-2-3-4-5-6-Diamidotrichlortoluol*, $C_6CH_3.(NH_2)_2.Cl_3$, übergeführt worden. Die Base scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser in Form von weifsen Blättchen ab. Dieselbe kann aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol, weil sie keine Neigung zur Bildung eines Chlorhydrates zeigt, umkrystallisirt werden und stellt dann lange, weifse, meist etwas gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 203° dar. Dieses Trichlor-o-Diamin diente nun zur Darstellung des *1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexenhydrates*, $C_6Cl_5(CH_3).O_2.2H_2O$. Zu diesem Zwecke wurde das Diamin in einem Gemenge von Eisessig und concentrirter Salzsäure vertheilt, die Mischung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt und dann in dieselbe ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hatte. Nach einigen Stunden wurde nach Trennung vom Chlorammon der Eisessig abdestillirt, der Rückstand mit Benzol und etwas Benzin aufgenommen und hierauf die gelben Krystalle des Ketochlorids abgesaugt. Das Product ist dem vorstehend beschriebenen Isomeren ähnlich, Schmelzp. 86 bis 88°. Löst man das Ketochlorid in heifsem Eisessig und erhitzt mit Zinnchlorür, so wird es zu *1-4-5-6-Methyltrichlorbrenzcatechin*, $C_6.CH_3.(OH)_2.Cl_3$, reducirt, das sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nach dem Erkalten in langen, weifsen Nadeln abscheidet. Es löst sich nur schwer in salzsäurehaltigem Wasser, färbt sich an der Luft röthlich und schmilzt bei 160 bis 168°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die *Acetylverbindung*, $C_6.CH_3.Cl_3.(O.C_2H_3O)_2$, bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 165°. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Brenzcatechinderivat in das *1-4-5-6-Methyltrichlor-o-benzochinon* übergeführt, das bei 98° schmilzt und sich in allen Lösungsmitteln sehr leicht löst. Zinnchlorür verwandelt es wieder in das Brenzcatechinderivat zurück. Das Verhalten gegen Alkalien entspricht dem der o-Chinone. Das Ketochlorid zeigt gegen Sodalösung ein anderes Verhalten als das vorstehend beschriebene Isomere und das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, insofern als es sowohl in die zugehörige Pentenoxycarbonsäure als auch in den entsprechenden indifferenten Körper verwandelt werden kann, während aus dem isomeren Ketochlorid mit Leichtigkeit nur die indifferente Verbindung entsteht und das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, nur eine Pentencarbonsäure liefert. *Methylpentachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_5.Cl_5.CH_3.OH.COOH$, ($CH_3:OH = 1:2$), erhält man,

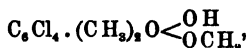
wenn das gepulverte Ketochlorid mit einer nicht sehr grofsen Menge einer 10 proc. Sodalösung so lange zerrieben wird, bis die Lösung nahezu neutral ist, und dann in mit Eis gemischte Salzsäure filtrirt wird. Die abgeschiedene Säure wird zur Reinigung in kaltem Benzol gelöst und die Lösung mit Benzin gemischt; aus der Mischung krystallisirt die Säure in kleinen, durchsichtigen Krystallen aus, Schmelzp. 90°. Die *Acetverbindung* schmilzt bei 160° unter Gasentwickelung. Analog dem vorhergehenden, isomeren Ketochlorid läfst sich auch das 1-Methyl-2-3-diketopentachlor-R-hexen in zwei isomere Ketone, *das α- und β-1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten*, $C_5.Cl_5.CH_3.O$, $(CH_3:O = 1:2)$, verwandeln. Das α-Keton entsteht aus der Oxycarbonsäure durch Oxydation mit Chromsäure und ist flüssig. Siedepunkt bei 40 bis 45 mm Druck 155 bis 156°. Mit Ammoniak scheint ein Amid zu entstehen, das aber nicht isolirt werden konnte. Das *Anilid*, $C_5.Cl_4.NH.C_6H_5.CH_3.O$, durch Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung erhalten, bildet weifse Nädelchen, Schmelzp. 195°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine hellrothe, kleine Nadeln darstellende Verbindung, $C_5Cl.CH_3.(N_2.H.C_6H_5)_2.O$, die als Pyrazolidon angesprochen wird, Schmelzp. 202°. Das β-Keton wird aus dem Diketochlorid durch Einwirkung von Chlorkalklösung erhalten. Aus dem Reactionsproduct werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure die beiden Ketone mit Wasserdampf destillirt und hierauf durch Abkühlen auf 0° von einander getrennt, wobei das β-Keton in weifsen Krystallen ausfällt, die nach dem Abpressen aus Aether-Benzin umkrystallisirt werden. Es bildet grofse, weifse Krystalle, Schmelzp. 91°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung, die derjenigen, welche aus dem α-Keton entsteht, ähnlich ist und tiefrothe Blättchen bildet, Schmelzp. 197°. Das α-Keton wird durch Natronlauge in die *β-Methyltetrachlorbutincarbonsäure*, β-$C_4Cl_4.CH_3.COOH$, übergeführt, die sich von der im vorausgehenden Referat erwähnten α-Säure nur durch die Stellung der Methylgruppe unterscheidet. Die Säure krystallisirt aus Benzin in dicken, klaren Prismen, Schmelzp. 145°. Das *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammonsalz* ist in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz* bildet weifse, lichtempfindliche, aus Alkohol krystallisirbare Nadeln; das *Baryumsalz* krystallisirt aus Aether-Alkohol in weifsen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind; der *Methylester* ist flüssig und besitzt angenehmen Geruch. Mit Natriumamalgam entsteht aus der Säure die *β-Methylbutylencarbonsäure*, $C_4H_6.CH_3.COOH$, welche flüssig ist und bei 204° siedet. Brom wird unter Bildung eines

öligen Additionsproductes aufgenommen. Die Salze sind nicht besonders charakteristisch. Aus der Oxycarbonsäure, wie aus dem Ketochlorid, kann durch die Einwirkung von Sodalösung eine *indifferente Verbindung*, $C_{10}.Cl_6.(CH_3)_2.O_2$, erhalten werden. Das Ketochlorid wird mit reichlich 10 proc. Sodalösung zerrieben, dann sofort filtrirt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit fällt die Verbindung aus, die nach dem Abfiltriren aus Aether-Benzin umkrystallisirt wird. Aus der wässerigen Mutterlauge kann mit Aether eine Säure, wahrscheinlich $C_7.H_4.Cl_2.O_4$, extrahirt werden. Die indifferente Verbindung stellt kleine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 175° dar. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus dem flüssigen α-Keton, dem 1-Methylpentachlor-2-keto-R-penten, durch Reduction mit Zinnchlorür. *Kb.*

Br. Franke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf m-o-Amidooxy-m-xylol und o-Diamido-m-xylol: 1-3-Dimethyl-4-5-diketotetrachlor-R-hexen und Umwandlungsproducte [1]). — Als Ausgangsmaterial diente asymmetrisches m-Xylidin, das zunächst auf bekannte Weise in das Xylenol, dann in das Nitroxylenol und hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das m-o-Amidooxy-m-xylol übergeführt wurde. Letztere Substanz stellt nach der Krystallisation aus Benzol, in dem es nicht gerade leicht löslich ist, schwach braun gefärbte Blättchen dar von prachtvollem Perlmutterglanz, Schmelzp. 133 bis 134°. 100 g des salzsauren Salzes dieses m-o-Amidooxy-m-xylols werden in der siebenfachen Menge Eisessig und 10 g Wasser suspendirt. In diese Mischung wird dann bis zur vollständigen Lösung ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Statt des Amidooxyxylols kann auch das salzsaure o-Diamido-m-Xylol [2]) verwendet werden, von demselben werden 50 g in der zehnfachen Menge Eisessig und 50 g concentrirte Salzsäure suspendirt. In diese Mischung wird Chlor eingeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nach Trennung von ausgeschiedenem Salmiak wird der Eisessig verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser übergossen, das die Krystallisation des Productes befördert. Die Substanz wird, wenn nöthig, abgepreſst, dann in Aether gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Benzin, dem zweckmäſsig etwas Wasser beigefügt wird, gemischt. Hieraus krystallisirt das entstandene *1-3-Dimethyltetrachlor-4-5-diketo-R-hexenhydrat*, $C_6.Cl_4.(CH_3)_2.O_2.2H_2O$, in farblosen, klaren Prismen aus, vom Schmelzp. 63°, das in trockener Luft unter Verlust des Krystallwassers in das wasser-

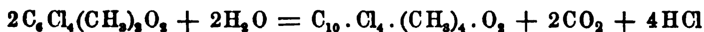
[1]) Ann. Chem. 296, 198—215. — [2]) JB. f. 1876, S. 707.

freie, hellgelbe, flüssige Diketon übergeht. Wenn das Hydrat mit der zehnfachen Menge Methylalkohol anderthalb Stunden gekocht und nach dem Verdunsten des gröfsten Theiles des Alkohols in Wasser gegossen wird, so erhält man ein Additionsproduct,

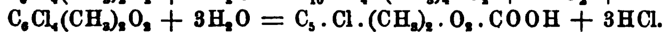


$$C_6Cl_4.(CH_3)_2O<^{OH}_{OCH_3},$$

das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Benzin bei 118 bis 120° schmilzt und durch Erhitzen mit Salzsäure wieder in das Diketon übergeht. Durch Reduction entsteht aus dem Diketon das *1-3-Dimethyl-2-6-dichlorbrenzcatechin.* Dasselbe ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisirt am besten aus heifsem Benzin, Schmelzp. 149°. Die *Acetylverbindung* bildet kleine Kryställchen, die bei 161° schmelzen. Chlor verwandelt das Brenzcatechinderivat wieder in das Hexenhydrat. Salpetersäure oxydirt es zu *1-3-Dimethyl-2-6-dichlor-o-chinon*, einem dunkelrothen, krystallinischen Pulver, Schmelzp. 108°. Bei der Behandlung des Hexenhydrates mit Chlorkalklösung entstehen die beiden *Dimethyltetrachlorketo-R-pentene*, die am besten durch Abkühlen in einer Kältemischung getrennt werden. Das β-Keton krystallisirt aus, während das α-Keton in den flüssigen Antheilen enthalten ist. Das β-Keton ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schmilzt bei 60°, besitzt einen an Campher erinnernden Geruch und ist sehr leicht flüchtig. Mit Alkali, Kaliumcyanid oder Ammoniak entstanden keine charakteristischen Verbindungen. Das α-Keton konnte in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Wenn man dieses flüssige Keton mit 10 proc. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist, so fällt aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure *die Dimethyltrichlorbutincarbonsäure*, $C_4Cl_3(CH_3)_2COOH$, aus. Dieselbe krystallisirt aus Benzin bei allmählichem Verdunsten in prächtigen, rhombischen Tafeln, Schmelzp. 112°. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam erhält man aus dieser Säure die *Dimethylbutencarbonsäure*, $C_4H_5(CH_3)_2COOH$. Letztere Säure bildet mit Brom ein Additionsproduct, beim Destilliren mit Wasserdampf ein Lacton, Schmelzp. 47 bis 48°. Bei der Einwirkung von Soda auf das Dimethyltetrachlor-o-diketo-R-hexenhydrat war die Bildung der Dimethyltetrachlor-α-oxy-R-pentensäure zu erwarten, es wurden jedoch nur deren Zersetzungsproducte erhalten: ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung $C_{10}.Cl_4.(CH_3)_4.O_2$, und aufserdem in geringer Menge eine Säure $C_5Cl(CH_3)_2.O_2.COOH$.



$$2C_6Cl_4(CH_3)_2O_2 + 2H_2O = C_{10}.Cl_4.(CH_3)_4.O_2 + 2CO_2 + 4HCl$$



$$C_6Cl_4(CH_3)_2O_2 + 3H_2O = C_5.Cl.(CH_3)_2.O_2.COOH + 3HCl.$$

Der indifferente Körper schmilzt bei 173°, krystallisirt bei allmählichem Verdunsten der alkoholischen, ätherischen oder benzolischen Lösungen in grofsen Krystallen und zeigt grofse Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Agentien, wie nascirenden Wasserstoff, Chromsäure, Chlor, $C_6H_5NH.NH_2$ etc. Die Säure $C_5.Cl.(CH_3)_2.O_2.COOH$ ist in kaltem Wasser, Benzol und Benzin schwer löslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen Nädelchen, Schmelzp. 185°. Das *Ammon-* sowie das *Silbersalz* bilden ein krystallinisches Pulver. Der *Methylester*, aus der Säure, Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure hergestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzin bei 81,5°. *Kb.*

Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding. Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Aldoxime und Ketoxime[1]. — Wenn man Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim oder Acetophenonoxim in alkoholischer Lösung mit einem Alkyljodid oder Alkylbromid erhitzt, so entstehen Salze der Alkyloxime, worin das Alkyl an Stickstoff gebunden ist. Diese Verbindungen sind als Derivate der tautomeren oder Isoximidoformen der gewöhnlichen Aldoxime und Ketoxime aufzufassen, z. B.:



Bei der Hydrolyse derselben wird der Aldehyd oder das Keton zurückgebildet und ein Salz eines β-alkylirten Hydroxylamins, z. B. $CH_3.NH.OH, HJ$, erzeugt. Die am Stickstoff alkylirten Aldoxime und Ketoxime der Fettreihe sind sehr unbeständig, so dafs es nicht gelang, die freien Basen zu isoliren. — Wenn man eine starke ätherische Lösung von *Formaldoxim* mit einem Ueberschufs von Methyljodid versetzt, so krystallisirt nach etwa zwölf Stunden ein Salz von der Zusammensetzung $(CH_2NOH)_3.CH_3J$ aus. Es bildet kleine, weifse Krystallrosetten und schmilzt unter Zersetzung gegen 102°. Nachdem Dunstan und Bossi[2] gezeigt haben, dafs 3 Mol. Formaldehyd sich mit 1 Mol. Halogenwasserstoff zu krystallisirenden Salzen verbinden, mufs die Formel der Jodmethylverbindung $(CH_2:NOH)_2, CH_2N(CH_3)O.HJ$ geschrieben werden. Wenn die Verbindung in einem Luftstrome destillirt wird, so gehen 2 Mol. Formaldoxim über, und der Rückstand liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Methylamin. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung in Formaldehyd und ein Gemenge von Hydroxylamin und β-Methylhydroxylamin gespalten;

[1] Chem. Soc. J. 71, 573—580. — [2] Chem. News 69, 199.

woraus durch Reduction 1 Mol. Methylamin auf 2 Mol. Ammoniak entstehen. Beim Erhitzen von Methylbromid mit Formaldoxim entsteht eine dem Jodid analoge Verbindung. — Beim Erwärmen von *Acetaldoxim* mit Methyljodid entsteht das Hydrojodid einer Base, welches bisher auch durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mit Aether nur flüssig erhalten werden konnte. Das Salz giebt bei der Hydrolyse Aethylaldehyd und β-Methylhydroxylamin. Die Formel der Base mufs daher $CH_3.\overline{CH.N(CH_3).O}$ sein. Methylbromid und Aethyljodid erzeugen ähnliche Verbindungen. — Wenn *Acetoxim* in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschufs von Methyljodid erwärmt wird, so entsteht *Methylacetoximperjodid*, $(CH_3)_2CN(CH_3)O, HJ, J_2$. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen in rothen säulenförmigen Krystallen mit schönem grünem Glanze ab. Bei der Hydrolyse mit concentrirter Jodwasserstoffsäure spalten sie sich in Aceton und Methylhydroxylamin, das vollständig zu Methylamin reducirt wird. Weder das Hydrojodid noch die freie Basis konnten aus dem Perjodid isolirt werden. Aus den Mutterlaugen des Methylacetoximperjodids wurde *Methylammoniumjodid*, $CH_3.NH_3J$, erhalten, das aus einer Mischung von Aether oder Chloroform mit Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern krystallisirt, bei 220° unter Bräunung schmilzt, nur wenig hygroskopisch ist und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. — Beim Erhitzen von Acetoxim mit Methylbromid scheint Methylacetoximhydrobromid zu entstehen, konnte jedoch nicht isolirt werden. Mit Aethyljodid bildet sich ein *Aethylacetoximperjodid*, dessen ganzer Stickstoff beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Aethylamin übergeht. — Acetophenonoxim giebt beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol *Methylacetophenonoximhydrojodid*, dessen Reindarstellung indessen nicht gelang. Bei der Hydrolyse spaltet sich die Verbindung in Acetophenon und ein β-Methylhydroxylaminsalz, das bei der Reduction mit Jodwasserstoff Methylamin erzeugt. Mit Aethyljodid konnte kein Aethylacetophenonoximhydrojodid erhalten werden. Durch Aether wird Aethylammoniumjodid aus der Reactionsmischung gefällt, welche aufserdem Acetophenon enthält. Es scheint also, dafs Aethylacetophenonoxim unbeständig ist und β-Aethylhydroxylamin erzeugt, das sich leicht zu Aethylamin reducirt. *O. H.*

Arthur W. Titherley. Ueber Derivate des Natriumamids [1]). — Durch Einwirkung von $NaNH_2$ [2]) auf Acetoxim erhielt Ver-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 460. — [2]) Vgl. diesen JB.: Metallorg. Verbind. der aromatischen Reihe.

fasser Natracetoxim, weifses feines Pulver, das sich mit Wasser zersetzt. *Mr.*

Arthur W. Titherley. Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak [1]). — Durch Einwirkung von Rubidamid [2]) auf Acetoxim entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Rubidiumacetoxim nach der Gleichung $Rb NH_2 + (CH_3)_2 C{=}NOH = NH_3 + (CH_3)_2 C{=}NORb$. Feines, weifses Pulver. *Mr.*

Giacomo Ponzio. Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf Isonitrosoketone [3]). — Die aliphatischen Isonitroketone der Formel $R.CO.C{=}NOH.R'$ werden durch Stickstofftetroxyd in gewissem Sinne ebenso verändert, wie die Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure [4]). Es resultiren Diketone, Acyldinitrokohlenwasserstoffe und durch Zersetzung der letzteren Dinitrokohlenwasserstoffe und Fettsäuren in wechselnder Menge. Die Bildung der Acyldinitrokohlenwasserstoffe erfolgt nach der Gleichung: $2 R.CO .C{=}NOH.R' + N_2O_4 = 2 R.CO.C(N_2O_4).R' + N_2O + H_2O$. Diese Verbindungen werden durch Wasser nach folgender Gleichung zersetzt: $CH_3.C.(N_2O_4).CO.CH_2.CH.(CH_3)_2 + H_2O = CH_3CH .(N_2O_4) + COOH.CH_2.CH.(CH_3)_2$. Die aus den Isonitrosoderivaten des Diäthyl-, Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketons erhaltenen Acyldinitrokohlenwasserstoffe sind feste, gut krystallisirende Substanzen. Isonitrosoaceton verhält sich gegen Stickstofftetroxyd indessen ganz anders. Man beobachtet bei der Reaction nicht die Entwickelung eines Gases, sondern die Bildung einer weifsen, viscosen Substanz, die sich auf Zusatz von Wasser nach kurzer Zeit freiwillig entzündet. Die Versuchsbedingungen bei der Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf Isonitrosoketone sind folgende: Man löst das Isonitrosoketon in wasserfreiem Aether, kühlt in einer Kältemischung ab, und giebt die molekulare, ebenfalls in Aether gelöste Menge Stickstofftetroxyd zu. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine rothbraune, dann eine grüne Färbung an und es entwickelt sich ein Gas. Nachdem die Gasentwickelung beendet ist, läfst man die Masse einige Stunden stehen. Wenn dann die Farbe der Flüssigkeit in eine gelbe übergegangen ist, wäscht man die Lösung mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destillirt den Aether ab. Das zurückbleibende Oel enthält Acyldinitrokohlenwasserstoff, Diketon, Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure. *Isonitrosodiäthylketon.* Behandelt man

[1]) Chem. Soc. J. 71, 469. — [2]) Vgl. diesen JB.: Anorganischer Theil. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, I, 271. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1430, Ref.: Fileti und Ponzio.

das mit N_2O_4 erhaltene Reactionsproduct mit Bicarbonatlösung, so geht in diese wässerige Lösung *Acetylpropionyl* und *Dinitroäthannatrium* über, während das *Propionyldinitroäthan* ungelöst bleibt. Das Diketon konnte mit Hülfe von Hydroxylaminchlorhydrat in Form seines aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden, bei 170 bis 171° schmelzenden Dioxims gewonnen werden. Das *Propionyldinitroäthan* wurde zunächst abgekühlt, dann abgepresst und schliesslich aus niedrig siedendem Petroläther krystallisirt, Schmelzp. 43 bis 44°. Es bildet glänzende Blättchen, besitzt campherartigen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Mit Leichtigkeit wird es durch Wasser in Dinitroäthan und Propionsäure zerlegt. *Isonitrosoäthylisopropylketon*, $CH_3.C{=}NOH.CO.CH(CH_3)_2$, wurde nach der Methode von Claisen und Manasse[1]) dargestellt. Es schmilzt bei 93 bis 94° und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Dieses Keton liefert das *Acetylisobutyryldioxim*, CH_3 $.C{=}NOHC{=}NOH.CH.(CH_3)_2$, das aus Benzol in Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 155 bis 156°, und ferner mit Stickstofftetroxyd das *Isobutyryldinitroäthan*[2]), $CH_3.C(N_2O_4).CO.CH(CH_3)_2$, das aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen krystallisirt, Schmelzp. 58°. *Isonitrosoäthylisobutylketon* entsteht aus Aethylisobutylketon mit Amylnitrit und bildet glänzende Nadeln, Schmelzp. 64 bis 65°. Es sind für diese Verbindungen zwei Constitutionsformeln möglich: I. $CH_3.C{=}NOH.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2$, II. $CH_3.CH_2.CO.C{=}NOH$ $.CH(CH_3)_2$. Da nun aus dem Isonitrosoketon das *Dioxim* des *Acetylisovaleryls*, Schmelzp. 171 bis 172°, sowie das *Osazon* dieses Diketons, Schmelzp. 115 bis 116°, entstehen, so ist die erste Formel als die richtige anzuerkennen. Erwärmt man 1 Mol. Isonitrosoketon mit 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so erhält man *β-α-Acetylisovalerylhydrazoxim*, $CH_3.C{=}NOH.C{=}NNH$ $C_6H_5.CH_2.CH.(CH_3)_2$, das aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 127 bis 128°. Dieses Hydrazoxim erleidet beim Kochen mit Salzsäure Zersetzung in *Isonitrosoäthylisobutylketon* und das *Hydrazon* des *Acetylisovaleryls*. Man kocht die alkoholische Lösung des Hydrazoxims mit rauchender Salzsäure, filtrirt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Phenylhydrazinchlorhydrat ab, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und destillirt den Rest mit Wasserdampf. Das Isonitrosoketon ist leicht flüchtig, während das Hydrazon nicht flüchtig ist. Das

---

[1]) Ber. **22**, 526; JB. f. 1889, S. 1517. — [2]) Vgl. Ref. Fileti u. Ponzio, dieser JB., S. 1430.

Hydrazon ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 94° und geht bei der Behandlung mit Phenylhydrazin in das bei 115 bis 116° schmelzende *Osazon* des Acetylisovaleryls über. Das Product der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoäthylisobutylketon ist ölig, dasselbe scheidet aber beim Stehen im kühlen Raume grofse Blätter von *Isovaleryldinitroäthan* [1]), $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$, ab. Nach Trennung von den öligen Antheilen werden dieselben aus Petroläther krystallisirt, Schmelzp. 65 bis 66°. Kalilauge zersetzt die Verbindung in das Kaliumsalz des Dinitroäthans und der Isovaleriansäure. Die vom Isovaleryldinitroäthan abgegossenen öligen Antheile enthalten das Diketon Acetylisovaleryl und Dinitroäthan, ersteres wurde in Form seines Dioxims, Schmelzp. 171 bis 172°, abgeschieden, letzteres durch sein Kaliumsalz charakterisirt. *Isonitrosomethyläthylketon.* Das mit Stickstofftetroxyd erhaltene Reactionsproduct wird mit einer Lösung von Bicarbonat gewaschen. Diese Lösung nimmt Diacetyl und Dinitroäthan auf, während ein fast farbloses, schweres Oel zurückbleibt, das wahrscheinlich *Acetyldinitroäthan*, $CH_3 . C . (N_2O_4) . CO . CH_3$, ist, da es bei seiner Zersetzung in Dinitroäthan und Essigsäure zerfällt. *Kb.*

Gaetano Minunni. Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone von dem Typus R.CH:CH.CO.CH:CH.R [2]). — Verfasser hat [3]) eine Hypothese veröffentlicht, nach welcher die Isomerie der Oxime nicht nur durch sterische Verschiedenheit zu erklären sei, wie dies durch die von Hantzsch und Werner herrührenden Formeln



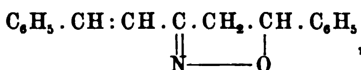
oder die von Meyer und Auwers vorgeschlagenen



geschieht. Nach seiner Anschauung können z. B. alle Ketoxime, welche die Kette $X{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}N{-}$ enthalten, in zwei Modificationen existiren, indem die Bindung $X{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}N{-}$ (X und N verbunden) auftritt. Eine Stütze

[1]) Vgl. Ref.: Fileti u. Ponzio, dieser JB., S. 1430. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 263—276. — [3]) Daselbst 22, II, 191.

würde dieser Erklärungsversuch in der Existenz von Isomeren symmetrischer Oxime finden und die Auffindung solcher war der Zweck obiger Arbeit. Die Veröffentlichung derselben wurde veranlafst durch eine Publication Claus' über einen ähnlichen Gegenstand. Beweise für die Richtigkeit der angeführten Hypothese hat sie bis jetzt nicht ergeben. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, ergab vier physikalisch und chemisch verschiedene Producte, von welchen jedoch nur eines die charakteristischen Eigenschaften der Oxime zeigte. Einer in weifsen, bei 142 bis 144° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Substanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}NO$ wird mit Vorbehalt die Formel

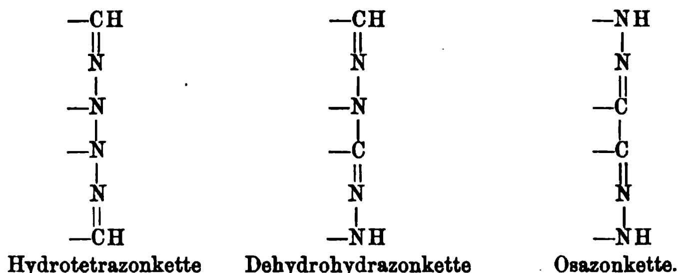


also eines Derivates des Dehydroisooxalons zugeschrieben. Der Körper, der die Reactionen eines Oxims zeigte, schmilzt bei 164 bis 165° und konnte wegen Substanzmangels nicht analysirt werden. Ein anderer Körper, der in schweren, weifsen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 200,5 bis 202° und hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Seine Bildung wird so erklärt, dafs primär das Oxim des Dibenzalacetons entsteht, an welches sich noch 1 Mol. Hydroxylamin anlagert. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Difurfuralaceton, $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH:CH.C_4H_3O$, wurde ein Körper isolirt und analysirt vom Schmelzp. 162 bis 164°, der wahrscheinlich ein ähnliches Additionsproduct darstellt. Das Oxim selbst zu isoliren, gelang nicht. *Mg.*

Gaetano Minunni. Einwirkung der Säurechloride auf die Hydrotetrazone. I. Ueber die Constitution des Dibenzaldiphenylhydrotetrazons und dessen Umwandlung in das Osazon des Benzils vom Schmelzp. 225° [1]). — Von der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Dibenzaldiphenylhydrotetrazon war schon in der an anderer Stelle referirten Arbeit „Ueber die Constitution des Dehydrobenzalphenylhydrazons" etc. die Rede und es wurde dort seine Unfähigkeit, ein Benzoylderivat zu bilden, als ein Beweis der Richtigkeit der angeführten Formel bezeichnet. Das Studium der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Tetrazon hat die Bestätigung der von Minunni schon früher [2]) ausgesprochenen Ansicht gebracht, dafs nämlich bei dieser Reaction das Tetrazon sich zunächst in das

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 277—299. — [2]) JB. f. 1896, S. 1949; Chem. Soc. J. 1895, S. 611.

Osazon des Benzils umlagert und dafs dieses secundär mit Benzoylchlorid reagirt. Das bei 225° schmelzende Osazon des Benzils wurde isolirt und durch sein chemisches Verhalten identificirt. Die Oxydationsproducte des Benzalphenylhydrazons gehören also zwei neuen wohldefinirten Classen stickstoffhaltiger Körper an. Das bei 180° schmelzende Product ist ein Hydrotetrazon, sein bei 198 bis 200° schmelzendes Isomere der erste Vertreter einer Körperclasse, welche die Kette $>N-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=N-N<$ enthalten. Auffallend ist die grofse Leichtigkeit, mit welcher diese Körper trotz ihrer complicirten Zusammensetzung sich umlagern:



Hydrotetrazonkette Dehydrohydrazonkette Osazonkette.

Für die Umwandlung der Dehydrohydrazine in Osazone sind directe Beweise noch nicht erbracht, doch glaubt Minunni die Thatsache, dafs bei der Behandlung von Dehydrobenzalphenylhydrazon mit Benzoylchlorid bei 100° auch die bei 211,5 bis 212,5° schmelzende Substanz von der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$ entsteht, aus Analogiegründen so erklären zu sollen, dafs sich das Dehydrohydrazon zuerst in Osazon umlagert, bevor es in Reaction tritt. Die Umwandlung der Hydrazone in Dehydrohydrazone und der Dehydrohydrazone in Hydrotetrazone und endlich die der Hydrotetrazone in Osazone ist durch die Ergebnisse der obigen Untersuchungen bewiesen. Die Leichtigkeit, mit welcher hier Aenderungen der Gruppirung und Bindung der Atome eintreten, hält Minunni für wohl geeignet, seine Hypothese betr. der isomeren Oxime (siehe vor. Ref.) wahrscheinlicher zu machen, zumal dort die Verhältnisse viel einfacher liegen. Für den hypothetischen Körper $NH_2-NH-NH-NH_2$, als dessen Derivate die Hydrotetrazone zu betrachten sind, schlägt Minunni den Namen Tetrazon vor nach der Willgerodt'schen Nomenclatur[1]). Je nach den Versuchsbedingungen wurden bei der Behandlung von Dibenzaldiphenylhydrotetrazon mit Benzoylchlorid

[1]) J. pr. Chem. 55, 388.

vier verschiedene Körper erhalten, nämlich das bei 225° schmelzende Osazon des Benzils, eine Verbindung von der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$, die in perlmutterglänzenden weifsen Blättchen krystallisirt und bei 211,5 bis 212,5° schmilzt, eine weitere von der Formel $C_{28}H_{20}N_2O_3$ vom Schmelzp. 183 bis 187°, beschrieben als fast weifses, krystallinisches Pulver und endlich ein Körper, der in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 165 bis 168° schmilzt und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{42}H_{34}N_4O_4$ entspricht. *Mg.*

C. Harries und Fritz Lehmann. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron [1]). — Ungesättigte Ketone der Formel $R_2C{=}CH{-}COR$ werden, wie Harries [2]) beobachtet hat, bei der Reduction zunächst an der doppelten Bindung verändert. Die Verfasser untersuchten nun, ob sich solche Ketone gegen Hydroxylamin auch anormal verhalten, d. h. ob durch Anlagerung von 1 Mol. Hydroxylamin zuerst die Lösung der doppelten Bindung und dann die Oximbildung erfolgt. Zum Studium dieser Verhältnisse mufste sich das Phoron besonders eignen. 1 Mol. Phoron, 100 g, wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. freiem Hydroxylamin, 25 g, 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum verbleibende braune Oel wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit Aether extrahirt. Aus der sauren Lösung wurde mit Kaliumcarbonat das Product abgeschieden und dann mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate wurden die öligen Antheile mit Hülfe von Aether von den wässerigen Theilen getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte zum gröfsten Theil der Rückstand, der dann nach dem Abpressen aus Petroläther umkrystallisirt wurde. Die entstandene Verbindung ist das *Triacetonhydroxylamin*, Schmelzp. 50 bis 51°, unzersetzt destillirbar. Es besitzt mehr basische als saure Eigenschaften. Concentrirte Alkalien scheiden es aus saurer Lösung krystallinisch ab. In kaltem Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren ist es wenig, in concentrirten Säuren leichter löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen reducirt. In der alkoholischen Lösung der Base bewirkt eine ätherische Lösung von Salzsäuregas die krystallinische Fällung eines *Chlorhydrates*, ebenso geben andere Säuren krystallisirte Salze. Verfasser drückt die Bildung dieses Körpers in folgender Weise aus:

---

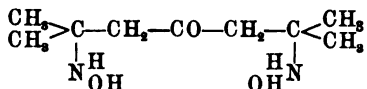
[1]) Ber. 30, 230. — [2]) Ber. 28, 501; 29, 375, 380.

```
           CO                              CO
     CH  /    \  CH                 CH2  /    \  CH2
        ||     ||           =           |      |
  (CH3)2C       C(CH3)2          (CH3)2C        C.(CH3)2
            +                            \    /
        H       H                         N.OH
          \   /
            N
            |
            OH
```

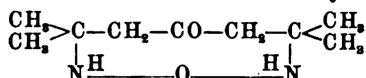
analog der Bildung des Triacetonamins[1]). Das Oxim dieses Körpers, das *Triacetonhydroxylaminoxim*, $C_9H_{18}N_2O_2$, entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin in wässeriger Lösung. Es schmilzt bei 126 bis 127° und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Den Bericht über eine Reihe anderer schön krystallisirter Derivate des Triacetonhydroxylamins stellt Verfasser in Aussicht. Wenn das Phoron mit 2 Mol. Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erhitzt und die Reactionsmasse nach Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf destillirt wird, so fällt aus dem Destillationsrückstand nach Zusatz von starkem Alkali eine feste Base aus, die aus Aether in langen, glänzenden Säulen krystallisirt. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht, bildet kein Oxim, schmilzt bei 101 bis 102° und ist in kleinen Portionen destillirbar. Die analytischen Resultate sprechen für die Zusammensetzung $C_9H_{18}N_2O_2$, die Verbindung ist demnach dem Triacetonhydroxylaminoxim isomer. Das durch Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base erhaltene *Chlorhydrat* krystallisirt aus Alkohol und Aether in schönen Nädelchen, Schmelzp. 165°, unter Zersetzung. Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 141°. Bei der Behandlung der Base mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung entsteht ein noch stärker basisches Product. Verfasser vermuthet, dafs in diesem Körper ein Oxim-Hydroxylaminanhydrid vorliegt. Zum Schlusse wird noch erwähnt, dafs bei der Einwirkung einer alkoholischen Hydroxylaminlösung auf Mesityloxyd in der Kälte hauptsächlich das *Diacetonhydroxylamin*, $(CH_3)_2.C.NHOHCH_2.CO.CH_3$, entsteht, in der Wärme sich dagegen mehrere Verbindungen bilden. Die Entstehung des Diacetonhydroxylamins hängt allerdings, wie Verfasser in einer später erschienenen Berichtigung[2]) angiebt, von dem Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ab, während sich unter gewöhnlichen Bedingungen das Mesityloxim von Naegeli[3]) bildet. *Kb.*

[1]) Ber. 28, Ref. 160. — [2]) Ber. 30, 460. — [3]) Ber. 16, 495.

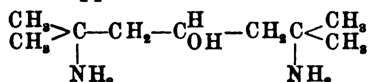
C. Harries und Fritz Lehmann. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron [1]). — Die oben referirte Mittheilung von Minunni über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R–CH=CH–CO–CH=CHR veranlafst Lehmann und Harries, ähnliche beim Phoron gemachte Erfahrungen mitzutheilen. Dafs schon oft die Darstellung ungesättigter Ketoxime Schwierigkeiten oder Anlafs zu Complicationen bot, zeigt die Zusammenstellung der Literatur [2]). Phoron lagert in absolut alkoholischer Lösung kalt gleich 2 Mol. Hydroxylamin an, unter Bildung des Körpers



Das Product wird als Oxalat gefällt; die isolirte Base siedet unter 20 mm Druck bei 135°. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 116°. Die Base ist beim Kochen mit Wasser beständig. Bei Gegenwart von Wärme und freiem Alkali entsteht das Anhydrid

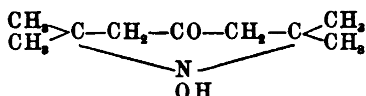


direct aus den Componenten; aus dem Triacetondihydroxylamin entsteht es ebenfalls unter Abspaltung von H_2O. Es bildet schöne Salze. Durch Reduction dieses Anhydrids bildet sich das nicht mehr gegen kochendes Wasser beständige Triacetondiamin von W. Heintz [3]) (Ann. Chem. 20, 3—36), das durch Kochen mit Wasser Triacetonamin liefert. Reduction in saurer Lösung führt unter Reduction der –CO–-Gruppe direct zu dem Triacetonalkadiamin

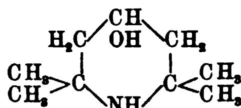


Dieser Körper bildet rhombische Prismen vom Schmelzp. 88 bis 99° und Siedep. 205 bis 210°. Er vermag kein Ammoniak abzuspalten und ringförmige Verbindungen zu geben. Die Dinitrosoverbindung des Triacetondihydroxylamins ist noch nicht genügend untersucht. Das Triacetonhydroxylamin entsteht bei Gegenwart von freiem Natriumäthylat unter bestimmten Verhältnissen. Es hat die Formel

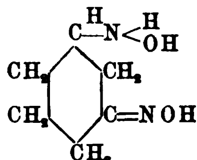
[1]) Ber. 30, 2726—2737. — [2]) Gattermann u. Stockhausen, JB. f. 1892, S. 1570; Knövenagel u. Weifsgerber, JB. f. 1893, S. 1489; Garelli, JB. f. 1893, S. 1439; Knövenagel u. Renner, Ber. 28, 2995; Claus, JB. f. 1896, S. 1399; Tiemann, Ber. 30, 251; Vorländer u. Kalkow, Ber. 30, 2270. — [3]) Ann. Chem. 203, 36.



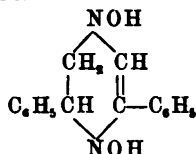
Sein Jodhydrat schmilzt bei 180°, sein Oxalat bei 85°. Es ist in Alkalien unlöslich. Die Gegenwart einer CO-Gruppe ist durch Bildung eines Oxims schon früher nachgewiesen. Die Hydroxylgruppe ist verantwortlich für die Bildung eines Benzoylproductes vom Schmelzp. 117°. Die Reduction des Triacetonhydroxylamins in saurer Lösung führt auffallender Weise nicht zum Triacetonalkamin



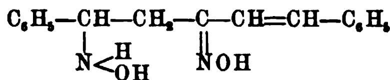
sondern zu einer starken Base $C_9H_{21}NO_2$. Das Triacetonhydroxylamin ist ein Rückenmark lähmendes Nervengift. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen je nach den Bedingungen drei isomere Hydroxylaminabkömmlinge. Das Methylcyklohexanon von Knövenagel lagert 2 Mol. Hydroxylamin an und bildet den Körper



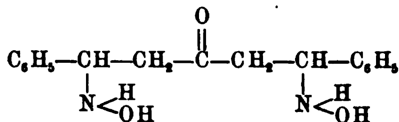
vom Schmelzpunkt 84°. Dem von Minunni erhaltenen Product $C_{17}H_{15}NO$ wird die Formel



zugeschrieben, der Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ eine der folgenden Formeln:



resp.



Mg.

Kohlehydrate. Pentosen und Hexosen.

Horace T. Brown u. Spencer U. Pickering. Wärmeerscheinungen bei der Veränderung des Rotationsvermögens von frisch bereiteten Lösungen gewisser Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Ursache der Multirotation [1]). — Bei der Umwandlung der optisch unbeständigen α-Modificationen von Dextrose, Maltose, Lävulose und Milchzucker in die beständigen β-Modificationen in ihren Lösungen finden Wärmetönungen statt. Diese erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur, wie die Aenderungen des Drehungsvermögens, langsam. Durch Zusatz von wenig Alkali (Ammoniakwasser oder Natronlauge) wird die Umwandlung so sehr beschleunigt, dafs die Wärmetönungen im Calorimeter gemessen werden können. Die Wärmemenge, welche das Alkali mit dem Zucker unter den Versuchsbedingungen erzeugt, wird an der β-Modification bestimmt und in Abzug gebracht. Durch eine Reihe von sorgfältig angestellten Versuchen, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, kommen die Verfasser zu folgenden Resultaten. Bei der *Dextrose* ist die Umwandlungswärme in wässeriger Lösung + 0,588 cal. für 1 g wasserfreier Substanz oder + 106 cal. für 1 g-Mol.[2]). Bei *Maltose* ist die Wärmetönung gleich Null. Die Umwandlungswärme der *Lävulose* ist negativ und beträgt — 4,64 cal. für 1 g oder — 835 cal. für 1 Mol. Die α-Modification des *Milchzuckers* entwickelt beim Uebergang in die stabile Modification + 0,19 cal. für 1 g wasserfreie, gelöste Substanz oder + 34 cal. für 1 g-Mol. Die *Lösungswärme* beträgt für das Gramm-Molekül Dextrosehydrat — 4746 cal., Maltosehydrat — 3654 cal., Lävulose wasserfrei — 1895 cal., wenn das Product eine Lösung von beständiger β-Lävulose ist; für Milchzuckerhydrat — 4147 cal., Rohrzucker — 954 cal. — Alle Kohlehydrate, welche Multirotation zeigen, reduciren alkalische Kupferlösung und enthalten die Carbonylgruppe, während die nicht reducirenden Zucker Saccharose und Raffinose keine Aenderung des Drehungsvermögens zeigen. Die Verfasser sind daher der Ansicht, dafs die Rotationsänderung in Wasseraufnahme ihren Grund habe, indem z. B. Dextrose oder Lävulose in der Lösung sich in die heptahydrischen Alkohole $C_6H_{14}O_7$ umwandeln [3]). Zwischen Anhydrid und Hydrat

[1]) Chem. Soc. J. 71, 756—783. — [2]) Die Resultate von Berthelot, Compt. rend. 120, 1019, beziehen sich auf die Umwandlung in *festem* Zustande. — [3]) Vgl. E. Fischer, JB. f. 1890, S. 1710; Jacobi, Ann. Chem. 272, 170.

eines Zuckers bestehen aber nicht dieselben Beziehungen, wie zwischen Lacton und Hydroxysäure, sondern wie zwischen Aethylaldehyd und Aethylidenglycol. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde auch die Hydratationswärme des Aldehyds untersucht. Setzt man Aldehyd zu Wasser, so findet eine nach vier Minuten beendete Wärmeentwickelung statt, die von der Hydratation herrührt, und nach darauf folgendem Zusatz von etwas Ammoniak eine kleinere (bei den angewandten Mengenverhältnissen), erst nach siebeneinhalb Minuten beendigte Wärmeentbindung, von der Umwandlung des Aldehydhydrats in die Ammoniakverbindung herrührend. Fügt man umgekehrt den Aldehyd zu dem Ammoniakwasser, so erfolgt die gröſsere Wärmeentwickelung (von gleichem Betrage wie vorher) in kürzerer Zeit als einer Minute, und die kleinere, dem Betrage nach ebenfalls unveränderte, in siebeneinhalb Minuten. Daraus geht hervor, daſs die Hydratisirung nicht eine Folgeerscheinung der Entstehung von Aldehydammoniak sein kann. Die Hydratisirungsdauer wird durch das Ammoniak von vier auf weniger als eine Minute herabgesetzt, und das ist nach den Verfassern auf die Bildung und Wiederzerlegung von Ammoniumhydroxyd NH_4OH zurückzuführen. Die Umwandlung des Aldehyds in Aethylidenglycol wird durch Alkalien ebenso beschleunigt, wie die der optisch unbeständigen in die beständigen Zuckermodificationen, und das spricht dafür, daſs beides analoge Processe sind. Die Zahlenresultate sind: $CH_3.CHO + aq.$ entbindet $+ 4598$ cal., ferner $CH_3.CHO, aq. + NH_3, aq.$ entwickelt $+ 5617$ cal. *O. H.*

B. Sjollema. Ueber den Nachweis von Kohlehydraten [1]. — Dextrose giebt sowohl mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung, wie auch mit einer ammoniakalischen Acetatlösung Niederschläge, Lävulose nur mit letzterer. Dadurch wird es möglich, die beiden neben einander nachzuweisen. Es kommt sehr darauf an, daſs die Kupferlösungen keinen Ueberschuſs an Ammoniak enthalten, und auch die Verdünnung ist sehr maſsgebend. Auch neben Rohrzucker können die beiden Hexosen nachgewiesen werden. Die Reactionen von Milchzucker und Galactose mit den Kupferreagentien sind wenig empfindlich. *Bl.*

Berthelot u. André. Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zucker unter dem Einfluſs von Säuren, insbesondere über die Bildung von Kohlensäure [2]. — Bereits an anderem Orte [3] veröffentlicht. *O. H.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 739. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 11, 150—175. — [3]) JB. f. 1896, S. 172 u. 987—992.

Dieselben. Untersuchungen über die Arabinose[1]). — Schon im vorigen Jahre[2]) veröffentlicht. *O. H.*

Wilh. Herzfeld. Arabinose und Semicarbazid[3]). — Durch Reaction von Amidoharnstoff auf Arabinose entsteht *Arabinosesemicarbazid*, $C_5H_{10}O_4:N.NH.CO.NH_2$. Zur Darstellung desselben wurden gleiche Moleküle der Ingredientien in 95 proc. Alkohol gelöst, die heifsen Lösungen vereinigt und eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Eindampfen schieden sich Krystalle aus, welche bei 163 bis 164° unter Zersetzung schmelzen, sich in kochendem Wasser leicht, in starkem Aethyl- und Methylalkohol nur bei anhaltendem Kochen, in Aether, Chloroform, Benzol gar nicht lösen. Die Lösung dreht links. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Benzaldehyd scheidet sich alsbald krystallisirtes Benzalsemicarbazid aus; das Filtrat dreht dann rechts. *O. H.*

O. Loew. Einige Bemerkungen über die Structur der Formose[4]). — In der Rohformose[5]), bezüglich deren Darstellung einige weitere Angaben gemacht werden, sind ungefähr 80 Proc. der eigentlichen Formose enthalten. Obgleich diese nicht isolirt werden konnte, wurde der Versuch gemacht, durch Reduction der Rohformose zu einem *Hexit* mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure Aufschlufs über ihre Constitution zu gewinnen. Der entstandene Hexitsyrup lieferte mit Benzaldehyd und Salzsäure[6]) eine amorphe, in Alkohol leicht lösliche *Benzalverbindung*. Hieraus und aus den sonstigen chemischen Eigenschaften der Formose schliefst der Verfasser, dafs sie wahrscheinlich nach der Formel $(CH_2OH)_2:COH.CHOH.CO.CH_2OH$ constituirt sei. *O. H.*

O. Loew. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds[7]). — Enthält Prioritätsreclamationen und Verbesserung einiger ungenauer Angaben im zweiten Bande des Handbuches der Kohlehydrate von Tollens. *O. H.*

Emil Fischer. Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds[8]). — Verfasser hält gegenüber den Prioritätsansprüchen Loew's seinen früheren Standpunkt[9]) aufrecht. *O. H.*

B. Tollens. Ueber die Condensationsproducte des Formaldehyds[10]). — Verfasser giebt gegenüber O. Loew einige kleine

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 175—184. — [2]) JB. f. 1896, S. 174, 973—975. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 604; Chem. Centr. 68, II, 894 (Ausz.). — [4]) Chemikerzeit. 21, 242—243. — [5]) JB. f. 1886, S. 1620; f. 1888, S. 1515; f. 1889, S. 2035. — [6]) Meunier, JB. f. 1889, S. 1353; f. 1890, S. 1140. — [7]) Chemikerzeit. 21, 231—232. — [8]) Daselbst, S. 635—636. — [9]) Ber. 23, 2126. — [10]) Chemikerzeit. 21, 636—637.

Versehen in seinem Handbuche zu. Seine Ansicht über die Geschichte der Zuckersynthese fafst er in den Satz zusammen: „Ich glaube nach wie vor, dafs Butlerow den von Loew verbesserten Weg zur Zuckersynthese aus Formaldehyd gefunden hat, und dafs das Verdienst, die Verhältnisse klar erkannt und zuerst wirklichen, mit den Zuckerarten der Pflanzen identischen Zucker im Zustande der Reinheit hergestellt zu haben, nicht Loew, sondern E. Fischer gebührt.“ *O. H.*

O. Loew. Zweite Richtigstellung in Betreff der Condensationsproducte des Formaldehyds [1]). — In Erwiderung auf die beiden vorstehenden Entgegnungen bleibt Verfasser dabei, dafs 1. Butlerow's Methylenitan [2]) mehr oder weniger zersetzte Rohformose gewesen sei, deren Zuckernatur Loew zuerst bewiesen habe, und dafs 2. *alkoholische* Gährung eines synthetischen Zuckers von dem Verfasser zuerst [3]) nachgewiesen wurde, weil bei dem etwas früher publicirten Fischer'schen Gährungsversuch [4]) nur Kohlensäure, nicht aber Alkohol beobachtet wurde. Im Anschlusse hieran theilt der Verfasser als vorläufige Notiz mit, dafs es ihm gelungen sei, durch Condensation von Glycerose nach einem von dem Fischer'schen verschiedenen Verfahren zu zwei Zuckerarten zu gelangen, welche bis jetzt aus Glycerose noch nicht erhalten wurden. Das eine *Osazon* schmilzt bei 151 bis 153° und krystallisirt in Blättchen, das andere stimmt in Habitus und Löslichkeitsverhältnissen mit Formosazon überein, wovon es sich aber im Schmelzpunkt um etwa 16° unterscheidet. *O. H.*

Henry J. Horstman Fenton. Eine neue Synthese in der Zuckergruppe [5]). — Die von dem Verfasser beschriebene [6]), bei der Oxydation von Weinsäure an der Luft in Gegenwart von Ferrosalz entstehende *Dihydroxymaleïnsäure* zersetzt sich beim Erwärmen in wässeriger Lösung auf 60° fast quantitativ in *Glycolaldehyd*, $CH_2OH.CHO$, und Kohlendioxyd. Wenn man den Aldehyd im luftleeren Raum zwei oder drei Stunden lang auf 100° erhitzt, verwandelt er sich in einen *Zucker*, $C_6H_{12}O_6$. Dieser ist ein festes, etwas sprödes, durchsichtiges Gummi von süfsem Geschmack, fast unlöslich in kaltem absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung färbt fuchsinschweflige Säure nur schwach, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nur langsam und giebt einen Silberspiegel. Das Condensationsproduct giebt die Farbenreactionen der Zucker.

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 718—719. — [2]) JB. f. 1861, S. 647. — [3]) Ber. 22, 475. — [4]) Daselbst, S. 100. — [5]) Chem. Soc. J. 71, 375—383. — [6]) Daselbst 65, 899; 67, 48 und 774; 69, 546.

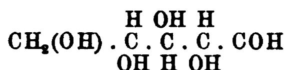
Seine wässerige Lösung ist optisch unwirksam; wenn sie in geschlossenem Rohr auf 140° erhitzt wird, entsteht Furfurol. Sie gährt nicht mit Hefe. Aus der Zusammensetzung des Osazons geht aber hervor, dafs das Condensationsproduct keine reine Hexose ist, sondern noch unveränderten Glycolaldehyd oder vielleicht Tetrose beigemengt enthält. Durch Auflösung in kochendem Alkohol und Ausscheiden beim Erkalten kann das Rohproduct gereinigt werden und giebt dann ein krystallinisches *Hexosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 168 bis 170°. Wenn der gereinigte Zucker im leeren Raum drei Stunden lang auf 100 bis 106° erhitzt wird, so verliert er Wasser, und der Rückstand ist nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt; nach 24 Stunden hat er die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Das entwässerte Product ist dunkler von Farbe, härter und spröder als der ursprüngliche Zucker. Die Bedingungen zur Bildung von Dihydroxymaleïnsäure sind in den Pflanzen gegeben; ihre Umwandlung in Zucker kann vielleicht Licht auf die natürliche Entstehung der Kohlehydrate werfen. Es ist möglich, dafs die in manchen Fällen beobachtete Violettfärbung mit Eisenchlorid, welche man auf Brenzcatechin oder Phloroglucin zurückgeführt hat, in Wirklichkeit durch Dihydroxymaleïnsäure bewirkt wurde. *O. H.*

A. Wohl u. E. List. Abbau der Galactose[1]. — Durch Behandlung von Galactose mit alkoholischer Hydroxylaminlösung nach dem Verfahren von Wohl[2]) erhält man Galactosoxim[3]) in sehr guter Ausbeute. Wenn dieses in früher[2]) beschriebener Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt, dann in Sodalösung gegossen wird, so geht es in *Pentacetylgalactonsäurenitril*, $CH_2OC_2H_3O[.CHOC_2H_3O]_4.CN$, über. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 135°, löst sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform und ist unlöslich in Petroleumäther. Mit verdünntem Alkali und Eisenoxyduloxydlösung erwärmt giebt sie Blausäurereaction. Bei der Behandlung des Pentacetylgalactonsäurenitrils mit ammoniakalischer Silberoxydlösung werden die Acetylradicale, sowie Cyanwasserstoff abgespalten; die entstehende Pentose aber reagirt mit dem gleichzeitig gebildeten Acetamid, und man erhält die *Acetamidverbindung der Lyxose*, $C_5H_{10}O_4(NHC_2H_3O)_2$. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die unter

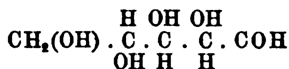
---

[1]) Ber. 30, 3101—3108. — [2]) JB. f. 1893, S. 859. — [3]) Rischbieth, JB. f. 1887, S. 2237.

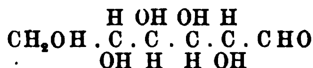
lebhafter Zersetzung bei 222 bis 226° schmelzen. Durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure nach einer im Original näher beschriebenen Methode wird das Acetamid abgespalten und die *Lyxose*[1]) frei gemacht. Die Lyxose wurde als Syrup erhalten, welcher das annähernd bestimmte Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -11,3^0$ besitzt, die allgemeinen Zucker- und die besonderen Pentosenreactionen zeigt und mit Phenylhydrazin in *Xylosazon*, $C_5H_8(N_2HC_6H_5)_2$, übergeht. Durch Oxydation mit Bromwasser geht die Lyxose in Lyxonsäure über, welche durch die Eigenschaften ihres Lactons und ihres Phenylhydrazids[1]) identificirt wurde. Die Lyxose kann wegen ihrer Ueberführbarkeit in Xylosazon von der Xylose:



nur durch die räumliche Anordnung von H und OH an dem mit der Aldehydgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom verschieden, sie mufs also nach der sterischen Formel:



zusammengesetzt sein. Daraus folgt aber für die d-Galactose die Formel:



in Uebereinstimmung mit dem von E. Fischer und R. S. Morrell[2]) geführten Configurationsbeweis. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn u. W. Alberda van Ekenstein. Wirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. IV. Allgemeine Bemerkungen[3]). — Seit ihrer letzten Mittheilung[4]) beobachteten die Verfasser die Bildung noch anderer reducirender Verbindungen. Dieses Resultat wurde besonders bei der Wirkung der Alkalien auf Galactose einerseits, des Bleihydroxyds auf Glucose, Fructose und Galactose andererseits erhalten. Gewöhnlich entstehen bei der Einwirkung von Kali oder Natron auf eine dieser Zuckerarten (abgesehen von Säurebildung) vier andere Zucker, so dafs die Lösung ein Gemenge von fünf Zuckerarten enthält. Zwei oder drei derselben sind Ketosen; sie werden leicht von verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerstört und geben mit dieser Säure

[1]) JB. f. 1896, S. 975. — [2]) Ber. 27, 382. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 257—261. — [4]) JB. f. 1896, S. 984.

und Resorcin eine intensive violettrothe Färbung. Die Galactose liefert aufser der *Talose*[1]) zwei neue krystallisirte Ketosen, wovon eine, die *Tagatose*, zu den beiden genannten Aldosen in der nämlichen Beziehung steht, wie die Fructose zu der Glucose und Mannose. Die Tagatose giebt daher Galactosazon. Die andere Ketose, *Pseudo-Tagatose* genannt, liefert ein anderes Osazon. Ein vierter reducirender Zucker, die *Galtose*, mit abermals verschiedenem Osazon, ist nur als Syrup erhalten worden. Diese drei neuen Zucker gähren nicht. Die gewöhnliche Glucose läfst aufser *Fructose* und *Mannose* eine neue Ketose, die *Pseudo-Fructose*, entstehen, sowie eine andere reducirende, nicht krystallisirende und nicht gährungsfähige Verbindung, die *Glutose*, welche die Eigenschaften der Ketosen besitzt. Letztere Verbindung kann aus käuflicher Fructose mit Bleihydroxyd dargestellt werden. Glutose ist in den exotischen Melassen vorhanden, worin sie durch die umwandelnde Wirkung des Kalks entsteht, und dadurch erklären sich die unbestimmten Verluste, welche in den Melassedestilliranstalten beobachtet werden. Die Osazone der Pseudo-Fructose und der Glutose sind unter einander und von dem Glucosazon verschieden. Die Pseudo-Fructose scheint der Pseudo-Tagatose zu entsprechen und die Glutose der Galtose. Die beiden letztgenannten können jedoch möglicher Weise Gemenge sein. Die zur Erklärung der beschriebenen Umwandlungen von den Verfassern früher[2]) aufgestellte Hypothese bedarf einer Erweiterung; indessen sollen theoretische Betrachtungen auf später verschoben werden. Gegenüber den Angaben von Prinsen-Geerligs[3]), welcher die Umwandlung von Glucose in Fructose und Mannose durch Alkalien oder Natriumacetat gleichfalls beobachtet hat, verweisen die Verfasser auf ihre zwei Jahre älteren Untersuchungen[4]). *O. H.*

Dieselben. V. Umwandlung der Galactose. Die Tagatosen und die Galtose[5]). — Eine 20proc. wässerige Lösung von Galactose wird mit 3 Proc. (des Zuckergewichtes) Kali drei Stunden lang auf 70° erhitzt, wobei das Drehungsvermögen auf + 37,5° und das Reductionsvermögen auf 80 Proc. fällt. Etwa die Hälfte der Galactose bleibt unverändert und wird durch Auskrystallisiren gröfstentheils entfernt. Den Syrup löst man in Methylalkohol und zieht ihn mit Aceton aus. In dem Auszug wird noch vorhandene Galactose durch Gährung zerstört. Der durch Eindampfen der vergohrenen Lösung erhaltene Syrup enthält die beiden Taga-

---

[1]) JB. f. 1891, S. 1736. — [2]) Ber. 28, 3079. — [3]) Dieser JB., S. 1483. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 125, 162, 203. — [5]) Daselbst 16, 262—273.

tosen und ein wenig Galtose. Nach einigen Tagen ist die Pseudo-Tagatose in der Menge von 6 bis 8 Proc. der angewandten Galactose auskrystallisirt und wird mit Methylalkohol von dem anhängenden Syrup getrennt. Aus diesem krystallisirt nach dem Verjagen des Alkohols die Tagatose nur schwer. Sie mufs durch häufiges Umkrystallisiren von der Pseudo-Tagatose, womit sie zusammenzukrystallisiren scheint, getrennt werden. Die entstandene Tagatose kann auf 3 Proc. der Galactose veranschlagt werden, wovon man höchstens den sechsten Theil rein erhält. Durch Anwendung geringerer Mengen Alkali kann übrigens die Ausbeute an Tagatosen erhöht werden. *d-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$, schmeckt ziemlich süfs und schmilzt bei 124°. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 150 Thle. Zucker. Bei derselben Temperatur enthalten 100 ccm gesättigte Lösung in Aethylalkohol 0,31 g, in Methylalkohol 1,9 g Zucker. Das Drehungsvermögen in 1 proc. wässeriger Lösung beträgt $[\alpha]_D = + 1°$; beim Erwärmen auf 60° ist es $- 2,6°$. Mit Phenylhydrazin bildet die Tagatose Galactosazon, wodurch ihre Configuration bestimmt ist. Ihr Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung verhält sich zu dem der Galactose wie 104:100. Durch verdünnte Kalilauge bei 70° wird die Tagatose umgewandelt; nach drei Stunden sind etwa 10 Proc. in Galactose übergegangen. 1 Mol. Tagatose vereinigt sich mit 2 Mol. Aceton zu einer unkrystallinischen Verbindung von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 50°$. Die *Pseudo-Tagatose*, $C_6H_{12}O_6$, bildet mefsbare Krystalle von ziemlich süfsem Geschmack, dem Schmelzp. 156° und etwas geringerer Löslichkeit als die Tagatose. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 126,2 Thle. Zucker; 100 ccm äthylalkoholische Lösung enthalten 0,26 g, methylalkoholische 1,32 g. Drehungsvermögen bei 17° in 2 proc. Lösung $[\alpha]_D = + 33,4°$, in 6 proc. $+ 35°$; es ändert sich nicht bei höherer Temperatur. Das Reductionsvermögen ist dem der Tagatose gleich. Bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge unter den angegebenen Bedingungen gehen etwa 14 Proc. in Galactose zurück. Eine syrupförmige Verbindung der Pseudo-Tagatose mit 2 Mol. Aceton hat ein Drehungsvermögen von ungefähr $[\alpha]_D = + 45°$. Das *Pseudo-Tagatosazon* schmilzt bei 140° und löst sich leichter als das Galactosazon. Seine Lösung in siedendem Wasser enthält 0,3 g in 100 ccm; bei 17° enthalten 100 ccm methylalkoholische Lösung 3,9 g, 100 ccm äthylalkoholische 1,6 g Osazon. In 0,5 proc. methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = + 18,9°$, in essigsaurer $+ 21°$. Während die Tagatose gar nicht gährungsfähig ist, erleidet die Pseudo-Tagatose eine sehr langsame Gährung. In Uebereın-

stimmung damit unterhält letztere, wie Beyerinck beobachtete, das Leben und die Lichtentwickelung von Leuchtbacterien, erstere nicht. Die *Galtose*, $C_6H_{12}O_6$, ist in dem Syrup, woraus die Tagatosen auskrystallisirt sind, mit den anderen Zuckern gemengt enthalten. Man kann sie leichter durch Umwandlung von Galactose mit Bleihydroxyd erhalten, wobei sich keine Tagatosen, sondern hauptsächlich Galtose und etwa 10 Proc. Talose bilden. Man erhitzt eine Stunde lang eine 20proc. Galactoselösung mit einem Zehntel des Zuckergewichtes an Bleihydroxyd. Man fällt die Bleisalze mit Alkohol, den Rest des Bleies mit Weinsäure und vergährt im Filtrat die Galactose mit Hefe. Aus dem zurückbleibenden Gemenge von Galtose und Talose kann man letztere gröfstentheils mit Naphtylhydrazin als Hydrazon ausfällen. Indessen wurde die Galtose bis jetzt nur syrupförmig und nicht ganz frei von Talose erhalten. Die Galtose schmeckt undeutlich süfs; sie ist optisch nahezu inactiv; ihr Reductionsvermögen beträgt 50 Proc. von demjenigen der Galactose. Durch verdünnte Salzsäure wird die Galtose leicht zersetzt und verhält sich in dieser Beziehung wie eine Ketose. Nach der Methode von Tollens liefert sie 4 bis 5 Proc. Furfurol. Mit 1 Mol. Aceton bildet sie eine syrupförmige Verbindung. Das *Galtosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, schmilzt bei 182°. 100 ccm kochend gesättigte wässerige Lösung enthalten 0,2 g, 100 ccm äthylalkoholische Lösung von 17° enthalten 0,2 g und 100 ccm methylalkoholische bei derselben Temperatur 0,8 g Osazon. Das Drehungsvermögen in 0,5proc. methylalkoholischer Lösung bei Auerlicht ist $[\alpha] = +19°$. Die Galtose wird durch Alkalien nicht wieder in andere Zucker zurückverwandelt; sie bildet vielmehr Säuren und ist daher wahrscheinlich als Zwischenproduct zwischen der Galactose etc. und den daraus entstehenden Säuren zu betrachten. Die Galtose unterscheidet sich von den anderen Ketosen dadurch, dafs sie von Romijnscher Jodlösung[1]) oxydirt wird; sie verbraucht davon halb so viel wie eine Aldose. Die *d-Talose* in gröfserer Menge und völlig rein zu erhalten, gelang nicht. Das oben erwähnte *Naphtylhydrazon* derselben ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Durch Behandlung des Hydrazons mit Benzaldehyd kann man Talose als Syrup darstellen. Durch Alkalien wird sie theilweise in Galactose zurückverwandelt; denn vor der Behandlung giebt sie mit Salpetersäure keine Schleimsäure, wohl aber nachher. Wenn man den von Galactose und den beiden Tagatosen befreiten Syrup zur Zer-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 349.

störung der Galtose mit Salzsäure behandelt, so erhält man unreine, mit Säuren vermischte Talose. *O. H.*

Dieselben. VI. Die Glutose und die Pseudo-Fructose [1]). — Die *Glutose*, $C_6H_{12}O_6$, bildet sich immer, wenn die drei Zucker Glucose, Mannose und Fructose unter dem Einflufs von Alkalien sich in einander umwandeln. Am meisten erhält man bei der Behandlung von Fructose mit Bleihydroxyd, wobei aufser Säuren nur Glutose entsteht. Zur Darstellung derselben versetzt man eine 20proc. Lösung von Handelsfructose (von Schering) oder von Invertzucker mit 10 Proc. des Zuckers an Bleihydroxyd und erhitzt die Mischung eine Stunde lang auf 100°. Dann fällt man die Bleisalze mit Alkohol, den Rest des Bleies mit alkoholischer Weinsäurelösung, verdampft den Alkohol und läfst den Rückstand mit Hefe (von Delft) gähren, wodurch die anderen Zuckerarten zerstört werden. Man erhält so die Glutose fast rein als nahezu farblosen Syrup. Fructose liefert 40 Proc., Invertzucker eine geringere Ausbeute. Der Umstand, dafs sich die Glutose nicht zum Krystallisiren bringen liefs, scheint darauf hinzuweisen, dafs sie aus einer Mischung einiger stereoisomerer, bis jetzt nicht trennbarer Zucker bestehe. Die Glutose besitzt die Eigenschaften einer Ketose; in der optischen Inactivität, in dem Reductionsvermögen (die Hälfte von dem der Glucose), in ihrer syrupförmigen Verbindung mit 1 Mol. Aceton, dem nicht krystallisirenden Methylglutosid, stimmt die Glutose mit der Galtose überein; auch wird sie wie diese durch Alkalien direct in Säuren und nicht in andere Zucker verwandelt. Die beiden Zucker unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Osazone. Das *Glutosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, schmilzt bei 165°. 100 ccm siedendes Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol von 17° lösen davon auf 0,5, 2,0 und 1,4 g. Das Drehungsvermögen in 0,5 proc. methylalkoholischer Lösung bei Auerlicht beträgt + 6°. Die Galtose scheidet mit Kalk leicht krystallisirende Kalksalze ab, die Glutose nicht. Die gleichzeitige Bildung der Glutose bei der gegenseitigen Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose erklärt einige Widersprüche in den früheren Untersuchungen der Verfasser. Die früher [2]) für den Gehalt der Mischungen an Fructose angegebenen Zahlen waren zu hoch, weil alles durch Salzsäure Zerstörbare als solche betrachtet wurde. Die *Pseudo-Fructose* konnte nicht isolirt, sondern nur auf indirecte Art nachgewiesen werden. Sie entsteht nicht, wenn die Umwandlung mit Bleihydroxyd, sondern nur, wenn sie

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 274—281. — [2]) Ber. 28, 3079.

mit Alkalien vorgenommen wird. Beim Ausziehen des eingedampften Rohproductes mit Aceton bekommt man einen Syrup, welcher hauptsächlich die Ketosen, vermischt mit etwas Glucose und Mannose, enthält. Die Aldosen kann man bestimmen, indem man die Ketosen nach der Methode von Sieben-Dammüller zerstört; der Gehalt an Glutose wird durch Gährung des Gemenges gefunden, wobei jene zurückbleibt. Dann ergiebt sich durch Combination des Drehungsvermögens mit dem Reductionsvermögen für die gegenwärtige Fructose ein $[\alpha]_D = - 60^0$ statt $- 93^0$, eine Abweichung, die sich nicht auf die Fehler der Methode zurückführen läſst. Hieraus folgt sehr wahrscheinlich die Anwesenheit der Pseudo-Fructose, welche beim Versuch, die Fructose aus dem Gemenge mit Kalk zu entfernen, ebenfalls niedergeschlagen wird. Durch Umkrystallisiren des aus dem Kalkniederschlag bereiteten Osazons konnte ein von Glucosazon verschiedenes *Pseudo-Fructosazon* erhalten werden, das bei 160° schmilzt und in 0,5 proc. methylalkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_{Auer} = - 5,3^0$ besitzt. — In der Zuckerrohrmelasse findet sich neben der früher nachgewiesenen (durch die Wirkung des Kalks auf Glucose entstehenden) Mannose auch *Glutose*. Wenn man die exotischen Melassen mit Bierhefe vergähren läſst, kann man aus dem Rückstande die Glutose als Osazon fällen. Zur annähernden Bestimmung der Glutose in den Zuckerrohrmelassen läſst man diese vollständig vergähren und ermittelt das Reductionsvermögen vor und nach der Zerstörung der Glutose nach der Methode von Sieben-Dammüller. Die Differenz entspricht fast vollständig der Glutose. Auf diese Weise wurden in einer Melasse von Louisiana 4,8 Proc. Glutose (neben 0,4 Proc. Mannose), in einer solchen von Alexandrien 2,6 Proc. und in einer westindischen 1 Proc. gefunden. Die Umwandlungsproducte der Glucose spielen eine Rolle in der Rohrzuckerindustrie und den Destillerien. Sie werden in den kochenden Zuckerrohrsäften nach Zusatz von Kalk durch die Alkalinität desselben, so schwach sie auch sein mag, gebildet. Die Gegenwart der Glutose erklärt, warum das Drehungsvermögen des Invertzuckers der Rohrmelassen immer niedriger ($- 6^0$ bis $- 16^0$) als der Normalwerth $- 21^0$ gefunden wurde.

O. H.

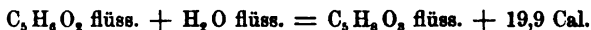
Dieselben. Wirkung von siedendem Wasser auf die Fructose[1]. — Als eine wässerige Fructoselösung 80 Stunden lang in einem Platingefäſs mit Platinrückfluſskühler gekocht wurde, färbte

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 282—283.

sie sich dunkelbraun, ward sauer; das Drehungsvermögen fiel von — 93° auf — 80,9°, und nach dem Reductionsvermögen waren 10 Proc. des Zuckers verschwunden. Es war keine Spur Mannose entstanden; der Zucker war bis auf etwa 1 Proc. vergährbar; ob der gährungsunfähige Rückstand Glutose war, ist zweifelhaft. Aus dem Versuch ist zu schliefsen, dafs eine gegenseitige Umwandlung der Zuckerarten durch Wasser allein entweder gar nicht bewirkt wird, oder wenn sie stattfindet, von einer Umsetzung in Säuren unmittelbar gefolgt ist. *O. H.*

Berthelot und André. Ueber die Umwandlungen des Zuckers und über die Lävulinsäure [1]. — Die Verbrennungswärme von 1 g krystallisirter *Lävulinsäure* wurde bei constantem Volum zu 4975,2 cal. gefunden. Daraus berechnet sich die molekulare Verbrennungswärme zu 577,1 Cal. bei constantem Volum, oder 577,4 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 170,1 Cal. für die feste, 167,9 für die flüssige und 166,5 Cal. für die gelöste Säure. Das flüssige *Angelicalacton*, $C_5H_6O_2$ [Gemenge zweier Isomeren [2]], ergab die Verbrennungswärme für 1 g bei constantem Volum 6112,0 cal., für 1 Molekül 599,2 Cal. bei constantem Volum oder 599,5 Cal. bei constantem Druck; Bildungswärme + 79,0 Cal. Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme des Lactons zu Lävulinsäure:



$$C_5H_6O_2 \text{ flüss.} + H_2O \text{ flüss.} = C_5H_8O_3 \text{ flüss.} + 19,9 \text{ Cal.}$$

Die Bildung der Lävulinsäure aus Glucose nach der Gleichung:



$$C_6H_{12}O_6 \text{ gelöst} = C_5H_8O_3 \text{ gelöst} + CH_2O_2 \text{ gelöst} + H_2O$$

entwickelt 36,7 Cal. Die Reaction ist also exothermisch und steht in Bezug auf Wärmeentwickelung der Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure (+ 33,0 Cal.) oder in 2 Mol. Milchsäure (+ 34 Cal.) nahe. — Wenn man die Bildungswärme des gelösten Methylaldehyds nach Delépine zu + 40,4 Cal. annimmt, so ergiebt sich die Bildungswärme der Glucose aus dem Aldehyd:



$$6\,CH_2O \text{ gelöst} = C_6H_{12}O_6 \text{ gelöst} + 57,6 \text{ Cal.}$$

Die Zersetzung des Zuckers in Methylaldehyd würde sonach endothermisch sein. *O. H.*

Friedrich Lippmann. Eine Studie über die directe Erzeugung von Glucose aus Rohmaterial [3]. — Nach einer kritischen Uebersicht über die verschiedenen bis jetzt für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden kommt Verfasser zu dem Resultat, dafs eine directe Verarbeitung stärkemehlhaltiger Körnerfrüchte (Weizen,

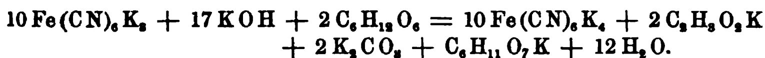
---

[1] Compt. rend. **124**, 645—648; Ann. chim. phys. [7] **11**, 71—78. — [2] JB. f. 1885, S. 1382. — [3] Chemikerzeit. **21**, 458—460.

Mais, Reis u. dergl.) auf Glucose wegen des grofsen Gehaltes dieser Früchte an Eiweifsstoffen, Oel und anderen Substanzen undurchführbar sei. Dagegen sei die directe Gewinnung von Glucose aus Kartoffeln (ohne vorhergehende Isolirung der Stärke) unzweifelhaft möglich, wenn auch die bisher angewandten Verfahrungsweisen die Aufgabe noch nicht befriedigend gelöst haben. *O. H.*

A. Jacobsen. Ueber die in Aether löslichen reducirenden Stoffe, die sich im Blute und in der Leber befinden[1]). — Bei der Extraction vom Blute und der Leber mit Aether wird ein reducirender Körper erhalten, welcher bei der Spaltung einen ätherunlöslichen Körper giebt. Dieser letztere ist gährungsfähig, dreht die Polarisationsebene nach rechts und bildet mit Formaldehyd ein Osazon, das bei 204 bis 206° schmilzt. Es ist wahrscheinlich eine Glucose. *Wr.*

N. Tarugi u. G. Nicchiotti. Beitrag zur Kenntnifs einiger Reactionen des Ferricyankaliums mit Glucose und ihre Anwendung in der volumetrischen Analyse[2]). — Eine *neutrale* Lösung von Ferricyankalium wird durch Glucose bei 100° auch nicht spurenweise reducirt; *Kalilauge für sich allein* bewirkt ebenfalls keine Reduction. Wenn die drei Ingredientien in Normallösungen zusammengebracht werden, so erfolgt die Reduction nach der Gleichung:



$$10\,Fe(CN)_6K_3 + 17\,KOH + 2\,C_6H_{12}O_6 = 10\,Fe(CN)_6K_4 + 2\,C_2H_3O_2K + 2\,K_2CO_3 + C_6H_{11}O_7K + 12\,H_2O.$$

Die Glucose wird zur einen Hälfte zu Essigsäure und Kohlensäure, zur anderen Hälfte zu Gluconsäure oxydirt. Die reducirte Menge Blutlaugensalz ist ziemlich genau der Zeit proportional, besonders wenn man 18 KOH statt 17 KOH anwendet, wodurch die Reactionsgeschwindigkeit vergröfsert, die Producte aber nicht verändert werden. Wenn $^1/_{10}$-Normal-Lösungen verwendet werden, so ändert sich die Zersetzungsgleichung, und es entstehen je nach der angewandten Kalimenge Gluconsäure und Essigsäure, oder aufserdem noch Kohlensäure. Mit $^1/_{40}$-Normal-Lösungen und viel Kali entsteht nur Gluconsäure. Die beobachteten Zersetzungen verwerthen die Verfasser zu folgenden mafsanalytischen Methoden: 1. *Bestimmung von Ferricyankalium.* 2 ccm Normal-Glucoselösung werden mit 17 ccm *n*-Kalilauge zum Sieden erhitzt und die Ferricyankaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter enthalten 3,29 g des Salzes. — Oder man verfährt auf gleiche Weise mit 21 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge und

[1]) Chemikerzeit. 21, Ref. 62—63. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 131—153.

4 ccm $\frac{n}{10}$-Glucoselösung. Die verbrauchte Lösung von rothem Blutlaugensalz enthält dann 0,329 g Salz. — Oder man verwendet 19 ccm $\frac{n}{40}$-Kalilauge und 5 ccm $\frac{n}{40}$-Glucose. Die bis zu schwacher Gelbfärbung gebrauchte Ferricyankaliumlösung enthält 0,0822 g Salz. 2. *Bestimmung der Glucose.* 10 ccm *n*-Ferricyankalium und 17 ccm *n*-Kalilauge werden unter Kochen mit der Zuckerlösung bis zur Entfärbung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter der letzteren enthalten 0,36 g Glucose. — Oder 10 ccm $\frac{n}{10}$-Ferricyankalium mit 21 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge brauchen zur Reduction 0,0725 g Glucose. — Oder 10 ccm $\frac{n}{40}$-Ferricyankalium und 19 ccm $\frac{n}{40}$-Kali zeigen 0,0225 g Glucose an. 3. *Bestimmung des Kalis.* Wenn die in 1. angegebenen Glucoselösungen mit den in 2. angeführten Ferricyankaliumlösungen gekocht werden, so sind zur Entfärbung die aus 1. oder 2. ersichtlichen Kalimengen erforderlich.
O. H.

P. A. Lamanna. Erkennung des Traubenzuckers in pathologischen Flüssigkeiten [1]). — Das Verfahren ist eine Modification der von Jaksch vorgeschlagenen Phenylhydrazinprobe. *Bl.*

Hugo Andres. Zur Frage der qualitativen Bestimmung des Zuckers [2]). — Verfasser hält die gebräuchlichen Reactionen zum Nachweis geringer Mengen Glycose im Harn für nicht genügend, besonders wegen der störenden Wirkung, die durch Harnsäure, Glycuronsäure, Kreatinin, Eiweifs, Pepton, sowie durch die Ausscheidungsproducte nach Medicamenten, wie Salicylsäure, Chloral etc., hervorgebracht wird. In allen Fällen ist der Vorschlag Pollaschek's, den Harn vor der Prüfung auf Zucker mit Thierkohle zu entfärben, von grofser Bedeutung. *Bl.*

C. Tanret. Ueber das Glucosaminhydrochlorid [3]). — Diese Verbindung zeigt Birotation [4]); ihre kalt bereitete Lösung dreht in frischem Zustande viel stärker nach rechts, als nach einiger Zeit. Es müssen also zwei Modificationen des Salzes existiren, die gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte α-Modification mit stärkerem Drehungsvermögen und die bis jetzt nur in Lösung bekannte

[1]) Boll. chim. farm. 36, 4; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 180. — [2]) Farmazeft. 5, 641; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 250. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 802—805. — [4]) Winterstein, Ber. 27, 3114.

β-Modification mit schwächerem, aber constantem Drehungsvermögen. Angesichts der unvollkommenen Uebereinstimmung früherer Angaben[1]) hat Verf. das Rotationsvermögen der β-Modification von Neuem bestimmt. Er findet $[\alpha]_D^{20} = + 72,5^0$, ziemlich unabhängig von der Concentration; die theilweise Ersetzung des Lösungswassers durch Alkohol übt keinen Einfluſs. Die Lösungen müssen aber kalt oder bei gelinder Wärme bereitet werden, weil sie sich in der Hitze färben und an Rotation einbüſsen. Die α-Modification zeigte, wenn Lösung und Ablesung innerhalb vier Minuten bei 20° vorgenommen wurden, $[\alpha]_D = + 100^0$. Um die β-Modification zu isoliren, löst man 1 Thl. des Salzes in 2 Thln. Wasser von 60° auf und gieſst die erkaltete Lösung unter Umrühren in ihr 10faches Gewicht absoluten Alkohols. Der aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Niederschlag wird schnell abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Er hat dann unmittelbar nach der Auflösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 75^0$, nach einigen Stunden 72,5°, woraus folgt, daſs er zu einem Zehntel aus rückgebildeter α-Modification besteht. Diese krystallisirt monoklin[2]). Die β-Modification dagegen besteht nach Wyroubow's Untersuchung aus sehr zerbrechlichen mikroskopischen Blättchen, welche sicher dem *hexagonalen* System angehören. *O. H.*

Camille Vincent u. Delachanal. Biologische Darstellung von Lävulose aus Mannit[3]). — Eine dreiprocentige, mit Pepton und Mineralsalzen versetzte und sterilisirte Mannitlösung wurde mit „Sorboseferment"[4]) versehen und bei 30° stehen gelassen. Das Ferment entwickelte sich zu einer gelatinösen, dicken Membran, die nach und nach die ganze Flüssigkeit aufnahm. Aus der abgepreſsten Flüssigkeit konnte durch geeignete Behandlung *Lävulose*[5]) als Hauptproduct isolirt werden. Sie wurde durch ihr Reductions- und Drehungsvermögen (gefunden $[\alpha]_D = -100,39^0$) und ihr Osazon (Schmelzp. 205°) identificirt. *O. H.*

A. Matrot. Ueber die Umwandlung des Sorbits in Sorbose durch Mycoderma vini[6]). — Wenn man nach Pelouze[7]) Vogelbeersaft an der Luft stehen läſst, um den Sorbit in Sorbose überzuführen, so ist die Ausbeute an letzterer je nach Umständen sehr verschieden. Auf einer Probe, welche reichliche Mengen Sorbose lieferte, fand der Verfasser eine Vegetation von Myco-

[1]) Ledderhose, JB. f. 1876, S. 684; Tiemann, JB. f. 1886, S. 707; Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. 20, 507. — [2]) Bücking, JB. f. 1877, S. 438. — [3]) Compt. rend. 125, 716—717. — [4]) JB. f. 1896, S. 177. — [5]) Vgl. JB. f. 1884, S. 938; f. 1887, S. 2240; f. 1890, S. 2125. — [6]) Compt. rend. 125, 874—876. — [7]) JB. f. 1852, S. 654.

derma vini und in geringerer Anzahl Bacterien [1]). Bei gesonderter Prüfung mit sterilisirter Flüssigkeit erwiesen sich die Bacterien als unwirksam, während die Hefezellen die Oxydation bewirkten. Durch weitere Versuche kam Verfasser zu folgender Darstellungsmethode für die Sorbose. Der Vogelbeersaft wird durch alkoholische Gährung von gährungsfähigem Zucker befreit, dann in Cuvetten mit grofser Oberfläche mit Weinkahm reichlich besäet und in einem Wärmeschrank bei 30° aufgestellt. Der Fortschritt der Reaction wird durch Proben mit Fehling'scher Lösung verfolgt; wenn die Reduction nicht mehr zunimmt, ist die Umwandlung beendigt. Bei einer Oberfläche von 3 qdm für 1 Liter nimmt die Menge der Sorbose ungefähr um 10 g in 24 Stunden zu. Nach beendigter Gährung klärt man die Flüssigkeit mit Bleiacetat, fällt den Bleiüberschufs mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz ein, worauf die Sorbose auskrystallisirt. Auf gleiche Weise kann man aus reinem Sorbit oder aus den nicht krystallisirenden Rückständen von der Bereitung desselben Sorbose gewinnen. Man löst in Wein oder in künstlicher Nährflüssigkeit auf, so dafs die Lösung nicht über 10 Proc. Sorbit enthält. *O. H.*

Polysaccharide.

H. Ost. Das Drehungsvermögen und die Entwässerung der Maltose [2]). — Gegenüber den etwas höheren Angaben von Meifsl [3]), sowie von Brown, Morris und Millar [4]) hat Verf. das Drehungsvermögen der Maltose nochmals [5]) untersucht. Zum Abwägen benutzt er krystallisirte, krystallwasserhaltige Maltose, weil das Krystallwasser durch Erwärmen erst bei beginnender Zersetzung des Zuckers ausgetrieben werden kann, wodurch sich die abweichenden Angaben der anderen Autoren erklären. Seine Resultate fafst Verfasser in folgende Sätze zusammen: 1. Krystallisirte, exsiccatortrockene Maltose besitzt genau die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ und giebt im vollen Vacuum einer Quecksilberluftpumpe schon bei 95° genau 1 Mol. Wasser ab. 2. Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Maltose (in 2- bis 20proc. Lösung) beträgt $[\alpha]_D^{20} = +137{,}04°$. *O. H.*

James O'Sullivan. Notiz über Maltose [6]). — Für Maltose, die mit gefällter Diastase aus Stärke dargestellt, aus Alkohol

---

[1]) Vgl. Bertrand, JB. f. 1896, S. 177. — [2]) Chemikerzeit. 21, 613—614. — [3]) JB. f. 1882, S. 1124. — [4]) Dieser JB. S. 1526; Chem. Soc. J. 71, 109. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1727. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 112.

umkrystallisirt und sorgfältig getrocknet war, wurde das Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 155{,}0$ bis $155{,}3^0$ gefunden [1]). 0,7198 g derselben reduciren im Mittel 1 g Kupferoxyd, was einem Reductionsvermögen von K = 63, dasjenige der Dextrose zu 100 angenommen, entspricht. Für das Reductionsvermögen einer aus Rohrzucker mittelst Invertase dargestellten krystallisirten Dextrose erhielt Verfasser die Werthe 101,4 und 102,4. — Beim Filtriren von Fehling'scher Lösung durch Papier bleibt stets eine gewisse, durch Auswaschen nicht zu entfernende, das Gewicht der Filterasche vermehrende Menge Kupfer im Filter zurück. *O. H.*

H. Ost. Ueber die Isomaltose [2]). — Verfasser findet, dafs die Condensation von Glucose zur Isomaltose Fischer's [3]) mit Schwefelsäure besser von statten geht als mit Salzsäure. 1 kg krystallisirte Glucose mit etwa 860 g Trockensubstanz läfst man mit einer Mischung von 500 g Schwefelsäure und 1000 g Wasser viereinhalb Monate lang bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt dann die verdünnte Lösung mit Calciumcarbonat, dampft auf 10 bis 12^0 Bx. ein und vergährt die unveränderte Glucose mit Prefshefe. Die vergohrene Flüssigkeit wird mit etwas Calciumcarbonat vorsichtig und nicht bis zur Syrupdicke eingedampft und fractionirt mit viel absolutem Alkohol, eventuell auch Aether gefällt. Man erhält etwa 30 Proc. des angewandten Zuckers an einheitlicher *Isomaltose.* Diese, bisher nur als Syrup erhalten, schmeckt schwach süfs, ist mit Bierhefe fast unvergährbar, besitzt ein muthmafsliches specifisches Drehungsvermögen [3]) $[\alpha]_D = + 70^0$ und zwei Drittel des Reductionsvermögens der Maltose. Das *Osazon* hat im Auerlicht $[\alpha]_D = - 20^0$. *O. H.*

A. Bau. Ueber Melibiose [4]). — Die untersuchte Melibiose [5]) war aus Melitriose (Raffinose) theils durch unvollständige Vergährung mit rein cultivirter Oberhefe (Sacch. cerevisiae, Typus Frohberg), theils durch schwache Inversion mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt worden. Krystallisirt konnte sie nicht erhalten werden. Das *Drehungsvermögen* ergab sich erheblich gröfser, als Scheibler und Mittelmeier [6]) angeben, nämlich im Mittel zu $[\alpha]_D = + 136{,}17^0$. Bei der Inversion mit Schwefelsäure bilden sich wahrscheinlich Zersetzungsproducte der Fructose, welche das Drehungsvermögen der Melibiose herabmindern. Auch

[1]) Vgl. JB. f. 1872, S. 771; f. 1879, S. 841; f. 1880, S. 1013; f. 1882, S. 1124, sowie das vorstehende Referat. — [2]) Biederm. Centr. 26, 481—483 (Ausz.). — [3]) Vgl. Lintner u. Düll, JB. f. 1893, S. 892, welche das Drehungsvermögen doppelt so grofs angeben. — [4]) Chemikerzeit. 21, 185—188. — [5]) JB. f. 1889, S. 2058. — [6]) JB. f. 1890, S. 2146.

auf indirectem Wege kann man die Drehung der Melibiose berechnen, indem man entweder von der Drehung einer schwach invertirten Melitrioselösung diejenige der darin enthaltenen Fructose abzieht, oder indem man Melitrioselösung zuerst mit Oberhefe partiell vergährt, polarisirt, mit Unterhefe vollständig vergährt und abermals polarisirt. Nach beiden Methoden erhält man einen Werth von etwa $[\alpha]_D = + 139^0$, welchen der Verfasser für den zuverlässigsten hält. Das Reductionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung wurde zu 90 bis 93 Proc. desjenigen der Maltose gefunden. Die *Kaliumverbindung* $KC_{12}H_{21}O_{11}$ und *Natriumverbindung* $NaC_{12}H_{21}O_{11}$ wurden dargestellt und analysirt. Auch mit Baryum, Strontium und Calcium wurden Verbindungen erhalten, die denen des Milchzuckers entsprechen. Melibiose wird von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure invertirt, dagegen nicht von Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure. Zur Nachweisung der Melibiose dient ihre Unvergährbarkeit mit Oberhefe, Vergährung mit Unterhefe, Drehungsvermögen vor und nach der letzteren Gährung und Osazonprobe. Die quantitative Bestimmung wird durch den Unterschied im Extractgehalt der vergohrenen Lösungen ausgeführt. Die Melitriose findet praktische Anwendung bei der analytischen Feststellung einer Verfälschung der Oberhefe mit Unterhefe. *O. H.*

N. A. Orloff. Ueber den Gehalt an Melezitose in der Manna der Alhagi Camellorum [1]). — Verfasser hat festgestellt, dafs der Zucker, den diese Manna enthält, nicht Melezitose, sondern Saccharose ist. Melezitose ist der süfse Bestandtheil der Manna der Alhagi Manrorum. *Mt.*

Frühling u. Schulz. Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von Dr. R. Frühling. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirthe und Steuerbeamte, sowie für technische und landwirthschaftliche Lehranstalten. Mit 127 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1897. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Die vorliegende fünfte Auflage des bekannten, in Zuckerlaboratorien unentbehrlichen Buches unterscheidet sich von den früheren namentlich durch eine Erweiterung und Verbesserung der einzelnen Abschnitte, z. B. der Capitel über Zucker, Melassen-Schlempekohle und künstliche

[1]) Chemikerzeit. 21, 954.

Düngemittel, sowie durch Einfügung eines neuen Capitels über die Untersuchung des Melassefutters. Die Arbeitsmethoden sind genau und leicht faſslich beschrieben und durch zahlreiche ausgezeichnet ausgeführte Zeichnungen, sowie durch Beispiele erläutert. Nachahmenswerth ist insbesondere auch, daſs da, wo die Beschreibung eines Apparates mehrere Seiten umfaſst, die Zeichnung doppelt gebracht ist, so daſs das lästige Umschlagen erspart wird. Das Buch ist auch für Nichtchemiker bestimmt; dadurch wird der für den wissenschaftlich vorgebildeten Chemiker einigermaſsen beschämende receptmäſsige Charakter der Vorschriften erklärt. Die beschriebenen Methoden sind knapp, aber richtig erklärt. Nicht zutreffend erscheint die Bemerkung auf S. 5: „Der Rohrzucker besitzt in krystallisirtem Zustande keinerlei Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl.“ Der krystallisirte Zucker ist doppelbrechend und zeigt schon dadurch, abgesehen von der Absorption, eine deutliche Einwirkung auf polarisirtes wie unpolarisirtes Licht. Gemeint ist, daſs am krystallisirten Zucker eine Drehung der Polarisationsebene nicht zur Beobachtung gelangt. — Die Zahl der Freunde, die dieses Buch auch auſserhalb des engeren Kreises der Zuckerlaboratorien gefunden hat, wird durch diese, jetzt nur noch von Frühling herausgegebene Auflage wesentlich erweitert worden sein. *Bdl.*

A. Herzfeld. Ueber die Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlösungen [1]). — Das specifische Gewicht des Zuckers, 1,6, ist von dem der etwas leichteren Mutterlauge so wenig verschieden, daſs schon eine mäſsige Bewegung hinreicht, die Krystalle schwebend zu erhalten. Dies ist von Bedeutung für die neuerdings in Aufnahme gekommene, von Wulff theoretisch begründete *Krystallisation in Bewegung.* Dabei entstehen gröſsere Krystalle, als beim Einkochen ohne künstliche Bewegung, weil viel häufiger und viel mehr Moleküle in diejenige Lage kommen, worin sie an vorhandene Kryställchen ankrystallisiren können. Je gröſser die anregende Masse ist, desto kürzer ist nach den Versuchen des Verfassers die zum Auskrystallisiren nöthige Zeit. In der Praxis wird thatsächlich nach der Bewegungsmethode eine sehr erhebliche Abkürzung der Krystallisationszeit erzielt. *O. H.*

J. H. Long. Ueber die Geschwindigkeit der Reduction von Eisenoxydalaun durch Zucker [2]). — In einer mit Eisenoxydalaun versetzten Lösung von Rohrzucker finden am Sonnenlicht oder in

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 221—224. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 683—698.

der Wärme Reduction des Eisenoxydsalzes und Inversion des Zuckers neben einander statt. Die erstere entspricht der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O$. Der Sauerstoff oxydirt vorzugsweise die Lävulose des Invertzuckers. Die Oxydationsproducte sind nicht näher bekannt; doch hat der Verfasser eine schwache Kohlensäureentwickelung nachgewiesen. Durch die frei werdende Schwefelsäure wird die Leitfähigkeit der Lösung erhöht, so dafs sich der zeitliche Verlauf der Reduction durch Bestimmung des Widerstandes verfolgen läfst. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs der Uebergang von Rohrzucker in Invertzucker keine merkliche Abnahme des Leitungswiderstandes bewirkt. Verfasser benutzte zu seinen Versuchen vier Lösungen von verschiedenem Zuckergehalt; sie enthielten in 1 Liter 241 g Ammoniumeisenoxydalaun ($^1/_4$ Mol.) und 100, 200, 300 oder 400 g Zucker. Jede Lösung wurde in acht Flaschen vertheilt und diese gleichzeitig im Thermostaten bei 66° erwärmt; nach bestimmten Zeitabschnitten wurde jeweils eine Flasche herausgenommen, abgekühlt und der Widerstand ihres Inhaltes bestimmt. Nach vier bis acht Stunden war die Reduction des Eisenoxydsalzes beendigt. Um aus den gefundenen Widerständen den Reductionsbetrag abzuleiten, wurde für jede der vier Lösungen eine Serie von sechs Vergleichsflüssigkeiten untersucht, welche bei gleichem Zuckergehalt wie die $^1/_4$-Normal-Lösungen solche Mengen von Eisenoxydalaun, Ammoniumsulfat, Ferrosulfat und freier Schwefelsäure enthielten, wie sie durch stufenweise Reduction aus dem vorhandenen Eisenalaun entstehen konnten. Die bei 20° bestimmten Widerstände dieser Vergleichslösungen lieferten durch Eintragen in ein Coordinatennetz Curven, von denen die Reductionsgrade, welche den Versuchszahlen entsprechen, abgelesen werden konnten. Da in allen Fällen ein Ueberschufs von Zucker vorhanden war und nur eine kleine Menge desselben oxydirt wurde, so könnte man die Reaction als eine solche erster Ordnung betrachten nach der Formel:

$$K = \frac{1}{t}\, log\ nat.\ \frac{A}{A - x},$$

worin A die Menge des Ferrisalzes zu Anfang des Versuches und x die Menge des reducirten Salzes zur Zeit t bedeuten. Rechnet man die Werthe von K nach dieser Formel aus, so findet man, dafs sie nicht constant sind, sondern regelmäfsig vom Anfang bis zum Ende der Reaction wachsen. Die Geschwindigkeit der Reaction wächst mit der Zeit, und die Ursache der Beschleunigung liegt in dem Anwachsen der freien Schwefelsäure mit fortschreitender

Reduction. Die frei werdende Schwefelsäure ist aber proportional dem reducirten Eisenoxydsalz und kann daher durch x gemessen werden. Aufserdem zeigen die Werthe von K, dafs die Reactionsgeschwindigkeit mit dem Zuckergehalt wächst. Nimmt man den Zuckergehalt in ein und derselben Versuchsreihe als praktisch constant an, so erhält man eine neue Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(B + x)(A - x),$$

worin B den Zuckergehalt bezeichnet. Durch Integriren erhält man:

$$Kt = \frac{1}{A + B} \log \frac{B + x}{A - x} + Const.$$

Oder wenn für $t = 0$ auch $x = 0$ ist:

$$Kt = \frac{1}{A + B} \log \frac{(B + x) A}{(A - x) B}.$$

Wenn man zur Vereinfachung der Rechnung $A = B$ setzt, dann ist:

$$K = \frac{1}{2At} \log \frac{A + x}{A - x}.$$

Nach dieser Gleichung berechnet, ergeben sich bei den Lösungen 1 bis 4 folgende Mittelwerthe für K:

0,000 008 02   0,000 014 65   0,000 022 5   0,000 029 1.

Bei der ersten Lösung mit 100 g Zucker war die Reaction unvollständig und das Resultat weniger zuverlässig. Die drei anderen Werthe aber verhalten sich genau wie 2 : 3 : 4, d. h. die Reductionsgeschwindigkeit ist der gelösten Zuckermenge proportional. In jeder Serie für sich sind die Werthe von K so übereinstimmend, als erwartet werden kann, und zeigen, dafs die gewählte Formel den Reactionsverlauf gut darstellt. *O. H.*

Bojuslav Raýman u. O. Šulc. Durch Metalle hervorgerufene Hydratation[1]). — 20 proc. Lösung reinster Saccharose in einem Wasser von 1 bis $3,5 \times 10^{-6}$ Leitfähigkeit wird durch Kochen im Glasgefäfs selbst beim Durchleiten von Sauerstoff nicht zersetzt. Dagegen zersetzt sich die Lösung in einem besser leitenden Wasser, oder beim Kochen in Kupfer-, Silber- und Platingefäfsen selbst bei Luftabschlufs, am meisten bei Zusatz von Metallen in Staubform. Kocht man 50 ccm der Lösung mit 1 g Palladium, so tritt fast vollständige Inversion schon in 4 Stunden ein, bei Rhodium

---

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 241 (Auszug).

in 15, bei Osmium in 20 Stunden; Iridium verzögert die Inversion. Beim Kochen in Metallgefäſsen oder mit Metallstaub entstehen durch Congoroth nachweisbare Säuren, in deren flüchtigem Theil Ameisensäure und (durch den Geruch) Valeriansäure gefunden wurden. Die Temperatur ist von groſsem Einfluſs; denn bei 60° wird die Lösung selbst durch Palladium nicht invertirt. — Beim Kochen der Zuckerlösung mit Metallstaub steigt ihre Leitfähigkeit schneller als ohne diesen; ebenso steigt die Leitfähigkeit des Wassers schon durch eine viertelstündige Berührung mit Metallstaub und zwar um so mehr, je gröſser sie vorher war, am wenigsten bei Iridium. — Die Verfasser schlieſsen aus ihren Versuchen, daſs die Hydratation durch eine Erhöhung der Activität des Wassers bei Gegenwart von Metallen, das „Ionisiren", herbeigeführt werde, sowie durch die Säuren, welche in Folge von Sauerstoffumlagerung und in Folge einer Oxydation bei Gegenwart von Metallen aus Zucker entstehen. *O. H.*

L. Beaudet. Einwirkung der schwefligen und der hydroschwefligen Säure auf reine und unreine Zuckerlösungen [1]). — Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, daſs schweflige Säure auf reine Zuckerlösungen bei 55° während der ersten Stunden keinen bemerkenswerthen Einfluſs besitzt, mit steigender Temperatur, sowie mit wachsender Acidität oder längerer Einwirkungsdauer nimmt jedoch die Zerstörung rasch zu. Sie nimmt andererseits ab bei der Concentration, wenn die Acidität pro 100 der Lösung constant bleibt und zu, wenn die Acidität pro 100 Zucker constant bleibt. Sehr geringe Mengen von Verunreinigungen hemmen die zerstörende Wirkung der schwefligen Säure. Hydroschweflige Säure hat weder auf reine noch auf unreine Zuckerlösungen eine zerstörende Wirkung. *Tr.*

Hoepke. Warum wirkt schweflige Säure in Rübensäften geringer invertirend als in reinen Zuckerlösungen [2])? — Verfasser führt, wie es Degener schon ausgesprochen, die geringere invertirende Wirkung der schwefligen Säure in unreinen Zuckerlösungen darauf zurück, daſs die schweflige Säure sich zum Theil mit vorhandenen Basen verbindet, während die an die Basen gebundenen Säuren frei werden. In solchem Falle frei werdende organische Säuren zeigen aber ein sehr gemindertes Inversionsvermögen. Die Wirkung solcher Säuren erfolgt nach einem specifisch eigenen

[1]) N. Zeitschr. Rübenzuckerind. 39, 271—274; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 283. — [2]) Deutsche Zuckerind. 22, 1025—1029; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 440—441.

Wirkungscoëfficienten, welcher Begriff sich deckt mit dem, was man unter Acidität oder auch relativer Affinität versteht. Verfasser berichtet über die Feststellung von Affinitätszahlen, die er nach einer eigenen Methode für eine Reihe von Säuren ermittelt hat. *Tr.*

E. Eschbaum. Zur Zersetzung des Zuckers durch concentrirte Schwefelsäure [1]). — Verfasser beobachtete, dafs stark eingedampfte Zuckerlösung sich mit concentrirter Schwefelsäure erst nach längerer Zeit färbt, weil beide sich nicht mit einander mischen. Wird dieselbe Zuckerlösung etwas verdünnt, so tritt die Zersetzung sofort ein; ebenso wenn man die concentrirte Zuckerlösung oder die Säure vor dem Zusammenbringen erwärmt. *O. H.*

E. Wörner. Bemerkungen hierzu [2]). — Die Schwärzung tritt auch mit concentrirter Zuckerlösung ein, wenn man sie mit der Schwefelsäure tüchtig mischt. Werden die Flüssigkeiten vorher auf — 15 bis — 20° abgekühlt, so tritt anfangs nur leichte Gelbfärbung ein, die allmählich in Braun bis Schwarz übergeht. *O. H.*

E. Eschbaum. Zu den Bemerkungen von E. Wörner [2]). — Verfasser hat nur demonstrirt, dafs beim *Durchrühren* dicker Zuckerlösung mit Schwefelsäure keine Schwärzung stattfinde. Werde auf andere Weise die Mischung erzwungen, so stehe der Zersetzung nichts mehr im Wege. *O. H.*

H. v. Feilitzen u. B. Tollens. Ueber angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat [3]). — Nach einer Angabe von Benni [4]) sollen bei der Oxydation einer Rohrzuckerlösung mit neutraler oder schwach alkalischer Permanganatlösung Humin, bezw. Huminsäure entstehen. Die Verfasser fanden bei einer Wiederholung der angegebenen Versuche, dafs als Oxydationsproducte Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure gebildet werden. Der braune Niederschlag aber besteht zum allergröfsten Theil aus Manganoxyden und Kali und enthält nur 0,5 bis 0,7 Proc. Kohlenstoff. *Huminsubstanz* wird bei dieser Reaction *nicht* gebildet. *O. H.*

Oskar Köhler. Löslichkeit von Salzen in Wasser und gesättigter Zuckerlösung, ein Beitrag zur Frage der Melassebildung [5]). — Die Löslichkeit des Zuckers in Gegenwart von Nichtzuckerstoffen wird durch längeres Erwärmen bedeutend erhöht, was eine stärkere Melassebildung bewirkt. Durch Parallelversuche bei

[1]) Chem. Centr. 68, I, 688 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 689 (Ausz.). — [3]) Ber. 30, 2581—2584. — [4]) Dissertation, Giefsen 1896; Zeitschr. f. Naturwissensch. 69. — [5]) Chem. Centr. 68, II, 240; nach Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 26, 46—48.

31,25° C. wurde dargethan, dafs sich die meisten Salze leichter in Zuckerlösung als in Wasser lösen. Löslichkeit des Zuckers in 100 Thln. Wasser bei Gegenwart von

Kaliumacetat	324,8	Salpeter	224,7
Kaliumbutyrat	306,1	Kaliumsulfat	219,0
Kaliumcitronat	265,4	Natriumsulfat	183,7
Chlorkalium	246,5	Calciumacetat	190,3
Natriumacetat	237,6	Chlorcalcium	135,1
Kochsalz	236,3	Bittersalz	119,6
Soda	229,2		

Es scheinen die Salze melassebildend zu wirken, welche sich leichter in Zuckerlösung als in Wasser lösen. *v. Lb.*

H. Pellet. Ueber die Löslichkeit des Kalks in 10proc. Zuckerlösung [1]). — Eine Zuckerlösung löst bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur desto mehr Kalk, je concentrirter sie ist; bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, wenn ein Ueberschufs an Kalk vorhanden ist. Man mufs annehmen, dafs eine 10proc. Zuckerlösung, welche 10 bis 15 Proc. ihres Zuckergehaltes an Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gelöst hält, beim Erhitzen auf 40, 50 oder 70° das Kalkhydrat und nicht ein unlösliches Saccharat ausscheidet. *Hf.*

Weisberg. Die Löslichkeit des Calciumsulfites in Zuckersäften [2]). — Dieselbe ist weit geringer, als man bisher annahm. Bei 18° lösen 100 ccm reines Wasser 0,0043 g, 10proc. Zuckerlösung 0,00825 g und 30proc. Zuckerlösung 0,008 g Calciumsulfit. Das Sulfit ist sehr unbeständig und oxydirt sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen zu dem (in Zuckerlösungen?) schwerer löslichen Sulfat. Daher enthielten nach 24stündigem Stehen 100 ccm der beiden Zuckerlösungen nur noch 0,0066 g, bezw. 0,0069 g schwefligsaures Calcium und 100 ccm der 10proc. Lösung nach anderthalb- bezw. zweistündigem Kochen am Rückflufskühler nur noch 0,0051 bezw. 0,0025 g. Für die Praxis der Zuckerindustrie sind letztere Erfahrungen mafsgebend. *O. H.*

J. Weisberg. Ueber die Löslichkeit des schwefligsauren und schwefelsauren Baryts in Zuckerlösungen [3]). — Das Baryumsulfit ist sowohl in Wasser als in Zuckerlösungen in der Kälte wie in der Wärme nahezu unlöslich. Das Baryumsulfat ist noch

---

[1]) Bull. de l'assoc. des chim. de sucre et distill. 14, 700; Ref.: Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 557—558. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 9 (Ausz.). — [3]) Bull. de l'assoc. des chim. de sucre et distill. 14, 560; Ref.: Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 558—559.

weniger löslich, als das Sulfit. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden als Lösungsmittel reines Wasser, eine 10 proc. und eine 30 proc. Zuckerlösung verwendet. *Hf.*

G. v. Kries. Ueber die Ursache des Auftretens von Oxalsäure in den geschiedenen Säften[1]). — Nach Rümpler's Untersuchungen lösen Zuckerlösungen, die mindestens 1 Proc. Kalk als Zuckerkalk enthalten, Calciumoxalat schon bei gewöhnlicher Temperatur und sucht Rümpler darin den Hauptgrund der Inkrustation der Verdampfapparate der Rohrzuckerfabrikation. Nach Herzfeld liegt der Hauptgrund für das Auftreten der Oxalsäure in dem Gehalt der Säfte an kohlensauren Alkalien. Zur Prüfung der Frage, ob Herzfeld's Ansicht neben Rümpler's Beobachtung noch praktische Bedeutung hat, sind Versuche über das Verhalten des Calciumoxalats gegen verdünnte, kohlensaures Alkali enthaltende Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden. Hieraus folgt, dafs zweifellos neben der Rümpler'schen Beobachtung für das Auftreten der Oxalsäure in den Säften die Erklärung ihre volle Berechtigung behält, dafs die Oxalsäure durch das kohlensaure Kali in gut aussaturirten Säften in Lösung gehalten oder durch Umsetzung aus dem Schlamm wieder ausgezogen worden ist. *Hf.*

Prinsen-Geerligs. Die reducirenden Stoffe des Zuckerrohres[2]). — Verf. widerlegt die Behauptungen von Du Beaufret und Manoury, diese Stoffe seien durch Baryt fällbare, unvergährbare Säuren. In Wirklichkeit enthält das unreife Zuckerrohr Invertzucker, das reife Rohrzucker und Glucose, aber keine oder fast keine Fructose, welche während des Reifens fortwährend abnimmt. Diese reducirenden Zucker sind stets völlig vergährbar und werden bekanntlich durch starke Basen zersetzt. *O. H.*

Derselbe. Ueber Entstehung und Vorkommen von Fructose [Lävulose][3]). — Dem von Pellet ausgesprochenen Zweifel gegenüber erhält Verfasser seine Angabe, dafs in *reifem* Zuckerrohr der reducirende Zucker nur aus Glucose bestehe, aufrecht. Die niedrige Polarisation der Melassen beweise nicht die Gegenwart von Fructose im ursprünglichen Zuckerrohrsaft, da Glucose durch längere Einwirkung kleiner Mengen von Alkalien theilweise in Fructose und Mannose übergehe. Hierzu sind nach dem Verfasser freie Alkalien (oder Kalk) nicht einmal erforderlich; vielmehr können auch Neutralsalze entsprechend ihrer Dissociation in

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 755—757. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 9 (Ausz.). — [3]) Daselbst, Rep. 159 (Ausz.).

wässeriger Lösung die nämliche Umwandlung bewirken. Wenn 10 proc. Glucoselösung mit etwas Natrium- oder Kaliumacetat vorsichtig erwärmt wird, so sinkt die Drehung des (in seiner Menge unverändert bleibenden) reducirenden Zuckers bald auf etwa ein Drittel herab, und es sind neben Glucose auch Fructose und Mannose vorhanden. Das Zuckerrohr enthält keine Mannose, während die Rohrzuckermelassen bis 5 Proc. davon enthalten. Die theilweise Umwandlung von Glucose in Fructose durch Neutralsalze ist auch für die Frage der Entstehung der Fructose und des Rohrzuckers im Pflanzenreiche von grofser Wichtigkeit. *O. H.*

J. T. Crawley[1]) berichtet über einen Fall von *spontaner Verbrennung von Zuckersyrup.* — Bei der Bearbeitung von Rohsyrup trat Selbstentzündung ein, bei welcher die Temperatur über 200° C. stieg. Dadurch wurden 80 Proc. des vorhandenen Zuckers zerstört unter Bildung von *Ameisensäure* und *Essigsäure* (zusammen 3,8 Proc., Essigsäure vorherrschend), *Furfurol*, ferner *Caramel* verschiedener Art, z. B. auch unlösliche Caramels, sowie reichlich Zuckerkohle. Der Grund dieser eigenartigen Erscheinung konnte jedoch nicht aufgefunden werden. *Sm.*

Die *Fortschritte der Zuckerindustrie* in dem letzten Viertel 1896[2]). — Aus diesem zusammenfassenden Bericht sind folgende Notizen von chemischem Interesse zu entnehmen. Striegler empfiehlt eine Methode der *Titration des Kupferoxyduls* zur Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einem besonders hergestellten Asbestfilter gesammelt, dann mit chromsaurem Kali unter Zusatz von etwas Salpetersäure oxydirt, die unverbrauchte Chromsäure mit überschüssigem schwefelsaurem Ammonium-Eisenoxydul reducirt und letzteres mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. — Pellet schlägt vor, den Invertzucker durch viertelstündiges Erhitzen mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade bei 85° zu bestimmen, wobei andere reducirende Substanzen nicht zur Wirkung kommen. Zur annähernden Bestimmung der gesammten reducirenden Verbindungen wird die Zuckerlösung mit der Fehling'schen Flüssigkeit eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt. — K. C. Neumann und Herles empfehlen aufs Neue die Anwendung von basisch salpetersaurem Blei statt des Bleiessigs zur Klärung dunkler Zuckerlösungen für die directe bezw. Inversionspolarisation. — Battût erstattete auf dem im August 1896 zu Paris stattgefundenen internationalen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 7, 538. — [2]) Dingl. pol. J. **303**, 212—215, 234—239, 258—263, 286—288.

Congrefs für angewandte Chemie einen umfangreichen Bericht über die Anwendung der Elektricität zur Reinigung der Zuckerfabriksproducte. Er kommt zu dem Resultat, dafs die *einfache Elektrolyse* mit Zink- oder Bleianoden keine lohnende Reinigung der Zuckersäfte, sondern nur eine ausgezeichnete Entfärbung bewirke. Zinkanoden sind ihrer geringeren Löslichkeit wegen solchen aus Blei vorzuziehen. Dagegen sei die *Elektrodialyse* mit Bleianoden ein vortreffliches Reinigungsverfahren, womit man die Zuckerfabriksproducte auf nahezu absolute Reinheit bringen könne. Im Laboratorium eigne sich die Elektrodialyse vorzugsweise zur Controle der Reinigungsstation und zur vollständigen Analyse der Masse. — Pellet und Barbet fanden in der Melasse von Zuckerrohr aufser vergährbarer Glucose auch *Raffinose*. — Nach Kobus besteht reifes Zuckerrohr von Java aus 76,23 Proc. Wasser, 0,6 Proc. Asche, 0,25 Proc. Eiweifs, 11,51 Proc. Mark, 10,7 Proc. Zucker und 0,49 Proc. Glucose. *O. H.*

Elektrolytische Zellsaftreinigung nach Schollmeyer und Huber[1]. — Aus einem diesbezüglich von A. Baudry verfafsten Bericht über die in der Zuckerfabrik von Stepanowka (Rufsland, Gouvernement Podolien) nach obigem Verfahren erzielten Resultate wäre Folgendes hervorzuheben. Der mit ca. 25 Proc. Kalk (mehr wirkt nachtheilig) versetzte, auf 80° C. gebrachte Diffusionssaft wird elektrolysirt und dabei durch Wechsel der Stromrichtung der auf den Anoden gebildete zähe, klebrige Niederschlag von Zeit zu Zeit abgestofsen. Der vorher schwarzrothe Saft entfliefst nach 15 bis 20 Minuten (längere Dauer ganz unvortheilhaft) mit schön gelblicher Farbe (80 Proc. Farbverlust). Nach Angabe über Verbrauch an Strom und Elektrodenmaterial werden die von der Saturation ab sich offenbarenden vortheilhaften Wirkungen der Elektrolyse aufgezählt und neben der Feststellung des Reinheitsquotienten vor und nach der Elektrolyse auch durch hier empfohlene detaillirte Saftanalysen und Studium der Zusammensetzung der Niederschläge (besonders bezw. stickstoffhaltiger Stoffe) erhärtet. Es zeigte sich, dafs die Elektrolyse (die allein, ohne Kalkzusatz, nicht genügt) beinahe dreimal mehr stickstoffhaltige Stoffe fällt als die gewöhnliche Defecation und dafs die durch kleine Mengen Kalk und Elektrolyse zusammen bewirkte Reinigung noch viel kräftiger ist als die ausschliefslich durch beträchtliche Mengen Kalk hervorgerufene. *Sch.*

Wilhelm Bersch. Die Saftreinigung mittelst Elektrolyse in

[1] Zeitschr. Elektrochem. 3, 321—325.

der Campagne 1896/97[1]). — Umfangreiche, in der Lobkowitzer Zuckerfabrik zu Unter-Beřkowitz vorgenommene Versuche zeigen, dafs durch Anwendung der Elektrolyse die Möglichkeit vorliegt, bis zu 50 Proc. der sonst nöthigen Kalkmenge zu sparen. 100 Liter Saft gaben nur 0,94 kg Schlammtrockensubstanz. Der gewonnene Schlamm zeigt sich seines hohen Stickstoff- und Phosphorsäuregehaltes wegen als Düngemittel dem gewöhnlichen Saturationsschlamm bei Weitem überlegen. Die Menge des resultirenden Schlammes beträgt 3,5 bis 4 Proc. des Rübengewichtes. *Bs.*

J. L. Beeson. Studien über die Klärung von Zuckerrohrsaft[2]). — Auf Grund seiner Analysen kommt Verfasser zu folgenden Resultaten: Diffusion mit heifsem Wasser liefert einen reineren Saft als das Auspressen. Die Klärung des *Diffusionssaftes* mit Kalk bewirkt nur noch eine geringe Abnahme der Proteïnstoffe, dagegen eine kleine Vermehrung der Asche und der sogenannten Gummistoffe, also Abnahme des Reinheitscoëfficienten. *Prefssaft* hingegen erfährt durch Zusatz von Kalkmilch und Erhitzen eine erhebliche Reinigung. Die Eiweifs- und Gummistoffe des Zuckerrohrsaftes kann man eintheilen: 1. in solche, die mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden, 2. in solche, die durch Hitze gefällt werden, und 3. solche, bei denen beides nicht zutrifft. Die Gummistoffe der dritten Classe sind durch salpetersaures Quecksilber und die Eiweifsstoffe durch Kupferhydroxyd fällbar. Die dritte Classe macht beinahe die Hälfte dieser Verbindungen in dem Zuckerrohrsaft aus, und es ist die Aufgabe des Zuckerchemikers, ein billiges, nicht giftiges Fällungsmittel dafür zu entdecken. *O. H.*

Georg Ranson. Verfahren zur Entfärbung des Zuckersaftes. D. R.-P. Nr. 91039[3]). — Man versetzt den Zuckersaft mit 2 bis 5 Proc. gereinigtem Baryumhyperoxyd, welches mit Wasser zu einer Milch von 20 bis 25° B. angerührt ist, wobei unter Zersetzung eines Theiles des Baryumhyperoxyds zu Baryumsaccharosat Sauerstoff frei wird, der den Farbstoff zerstört. Durch Einleiten von Kohlensäure wird eine weitere Menge Sauerstoff frei gemacht und das Baryum als Carbonat ausgefällt. (Das Bleichmittel ist hier offenbar Wasserstoffhyperoxyd.) *O. H.*

Derselbe. Entfärbung von Zuckersaft durch Wasserstoffhyperoxyd und Kohle. D. R.-P. Nr. 91904[4]). — Zuckersaft von 25° B. wird mit 1 bis 2 Proc. Kohlenpulver und 1 bis 5 Proc. durch

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **26**, 41—46; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 239. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 56—61. — [3]) Patentbl. **18**, Auszüge 238. — [4]) Daselbst, Auszüge 392.

Kalkwasser neutralisirter Wasserstoffhyperoxydlösung versetzt. Nach fünf- bis sechsstündiger Ruhe erhitzt man den Saft auf 80 bis 90° und filtrirt durch Leinwand. In Folge dieses Verfahrens soll sich auch die Klebrigkeit des Zuckersaftes verringern und dadurch die Krystallisation begünstigt werden. *O. H.*

Vivien. Ueber Ranson's neues Entfärbungsverfahren für Zuckersäfte [1]). — Dieses Verfahren, das 70 bis 90 Proc. der Farbstoffe entfernen und die Reinheit um 2 Proc. aufbessern soll, benutzt hydroschweflige Säure im Entstehungszustande und Wasserstoffhyperoxyd. Auf die schwefligsauer gemachte Lösung läfst man bei 50° Zinkstaub einwirken. Es verbleibt 0,2 bis 1,5 g Acidität auf 1 Liter Lösung. Die darin enthaltenen löslichen Sulfite oxydirt man mit Wasserstoffhyperoxyd (aus Baryumhyperoxyd und Phosphorsäure in kleinem Ueberschufs) zu Sulfaten und fällt letztere mit Baryt aus. *O. H.*

Georg Kafsner. Verfahren der Abscheidung von Zuckerarten als Bleisaccharate durch Filtration. D. R.-P. Nr. 94127 [2]). — Man filtrirt die Lösungen von Rohrzucker oder Glucose systematisch durch feuchte Schichten oder Fällungen aus Bleioxyd, Bleihydroxyd oder Verbindungen, welche diese Körper liefern, z. B. Plumbite der Alkalien oder Erdalkalien, Bleisuboxyd oder Calciumplumbat. Der Zucker bleibt als Bleisaccharat zurück. Saure Melasse wird vorher mit Kalk neutralisirt. Man kann das Verfahren auch zur Trennung von Rohrzucker und Glucose benutzen, da letztere viel leichter als ersterer von Bleioxyd gebunden wird und daher in den zuerst durchflossenen Schichten nur Glucose bleibt. *O. H.*

Georg Kafsner. Fortschritte in dem Verfahren zur Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften u. dergl. [3]). — Die Abhandlung enthält eine kritische Besprechung der verschiedenen von dem Verfasser und von A. Wohl vorgeschlagenen Verfahren zur Entzuckerung der Melasse mit Bleioxyd. Dabei wird ein neues, gleichfalls zum Patent angemeldetes, auf *Diffusion* beruhendes Verfahren mitgetheilt. Bleisaccharatbrei wird mit Bleioxyd zusammengeknetet und mit Melassenlösung zu einer plastischen Masse angefeuchtet, woraus man Stücke prefst, die bald erhärten. Die Stücke schichtet man locker in Diffuseure und behandelt sie

---

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 109 (Ausz.). — [2]) Patentbl. 18, Auszüge 846. — [3]) Dingl. pol. J. 303, 19—23.

nach dem Gegenstromprincip mit Zuckerlösung (Melassenlösung), woraus sie den Zucker aufnehmen. Dann werden die Stücke in denselben Apparaten mit gekalktem Wasser ausgewaschen. *O. H.*

Georg Kafsner. Neuerungen im Verfahren zur Entzuckerung zuckerhaltiger Flüssigkeiten [1]). — Wird Rohrzuckerlösung mit etwas mehr als 2 Mol. fein vertheiltem Bleioxyd oder Bleihydroxyd gelinde erwärmt, so wird sehr schwer lösliches *Bleisaccharat* ausgefällt. *Dextrose* erfordert $1^1/_2$ bis 2 Mol. Bleioxyd und wird aus einer Mischung mit Rohrzucker vor diesem ausgefällt. Die Saccharate werden bei der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure unter Bildung von basischem Bleicarbonat zersetzt. *Tf.*

Alfred Wohl. Entzuckerung von Melasse mit gelbem Bleioxyd. D. R.-P. Nr. 92910 [2]). — Die schwefelgelbe Modification des Bleioxyds verbindet sich bedeutend schneller als die rothe mit dem Zucker zu Bleisaccharat. Man erhält die gelbe Modification durch Weitererhitzen des beim Brennen von Bleicarbonat entstehenden Massicots bei Temperaturen oberhalb 500°, bis das Oxyd glüht. Sie mufs dann durch Nafsmahlen zerkleinert werden, da sie beim Trockenmahlen in die unwirksame rothe Modification übergehen würde. Die Melasse wird mit 100 bis 150 Proc. Bleioxyd (auf den Zucker bezogen) verrührt. *O. H.*

Derselbe. Melassenentzuckerungsverfahren mittelst Bleioxyds. D. R.-P. Nr. 92920 [3]). — Die Melasse wird mit weniger als 3 Thln. Wasser verdünnt, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit dem Bleioxyd zusammengemahlen, bis sie sich zu verdicken beginnt, dann in Sammelgefäfse abgelassen. *O. H.*

Derselbe. Verfahren der Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen durch Bildung von Bleisaccharat und unter Benutzung von Alkali. D. R.-P. Nr. 92921 [3]). — Um die Reaction des Bleioxyds mit den Salzen der Melasse zu verhindern, welche bis 20 Proc. Bleioxyd beansprucht, wird von vornherein die Alkalität der zu entzuckernden Lösung durch Zusatz von Kalihydrat so hoch gebracht, als sie durch die Reaction mit Bleioxyd werden würde. Auf Rübenzuckermelasse wendet man 1 bis 2 Proc. Kalihydrat und 75 Proc. gelbes Bleioxyd an, wobei der Zucker innerhalb zweier Stunden gebunden wird. Das zugesetzte Kali vermehrt die Ausbeute bei der Verarbeitung der Schlempelauge auf Pottasche. *O. H.*

Derselbe. Regeneration der aus Bleisaccharat erhaltenen

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **25**, 800—801; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 1140. — [2]) Patentbl. **18**, Auszüge 538. — [3]) Daselbst, S. 556; ausführlich: Biederm. Centr. **26**, 114—119.

bleihaltigen Niederschläge zu Bleioxyd [1]). — Der Bleischlamm, wie er bei der Verarbeitung der Melasse erhalten wird, wird unter Luftzutritt bei Temperaturen vorgebrannt, die unter dem Schmelzpunkte des Bleies liegen, damit ein Zusammenschmelzen des durch Reduction aus Bleioxyd erhaltenen Bleies vermieden wird. Erst hierauf wird stärker erhitzt. Das so dargestellte Bleioxyd ist schwefelgelb und gegen Zuckerlösung sehr wirksam. *Hz.*

H. R. Langen. Verfahren zum Entzuckern von Melasse durch Baryumhydroxysulfid unter Wiedergewinnung der Nebenproducte. D. R.-P. Nr. 92712, Zusatzpat. Nr. 94101, 94102 [2]). — Bei diesem Verfahren wird das zur Fällung des Zuckers als Baryumsaccharat benutzte Baryumhydroxysulfid vollkommen wiedergewonnen, so dafs ein Kreisprocefs entsteht. Nach dem ersten Zusatzpatent wird zur Fällung eine äquivalente Mischung von Baryumhydroxysulfid und Alkalilauge verwendet, und nach dem zweiten Zusatzpatent wird die Schlempelauge zur Ausfällung darin vorhandenen Baryts mit Kaliumsulfat versetzt. *O. H.*

A. Lam. Einiges aus der Praxis der Nahrungsmitteluntersuchung [3]). — Eine eigenthümliche Selbstinversion von Zuckerlösung beobachtete der Verfasser bei einem gelben Rohrzucker, bei dem die Polarisation constant bis zur Umkehrung der Richtung abnahm. Verfasser gelang es, als Ursache einen Mikroorganismus aufzufinden, den er in Reincultur isoliren konnte. *Bl.*

Franz Herles. Zur Frage über die Anwesenheit von optisch activen Stoffen in den Rüben und über deren Bestimmung [4]). — Die in der Literatur vielfach gemachten Angaben über Differenzen zwischen Alkohol- und Wasserdigestion sind fast alle auf die Anwesenheit von optisch activen Nichtzuckerstoffen zurückzuführen. Man hält allgemein die Alkoholdigestion für brauchbarer, obgleich es in den seltensten Fällen möglich ist, in dem Extracte der Wasserdigestion solche active Stoffe nachzuweisen. Es giebt nun Rüben, welche durch Alkohol fällbare, optisch active Stoffe enthalten, so dafs zwischen Alkohol- und Wasserdigestion Differenzen bis über 1 Proc. auftreten können, andererseits giebt es auch in den Rüben solche active Stoffe, die sich in Alkohol lösen, oder auch solche, die nur im Extract von der Wasserdigestion auftreten. Verfasser verlangt daher, wenn es sich in Rüben um den Nachweis der Anwesenheit von optisch activen Stoffen handelt,

[1]) D. R.-P. Nr. 90307; Patentbl. 18, 169. — [2]) Patentbl. 18, Auszüge 500, 762; Monit. scientif. [4] 11, Patente 38; Franz. Pat. Nr. 255041. — [3]) Chemikerzeit. 21, 56. — [4]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 21, 302—305; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 726.

neben der alkoholischen und wässerigen Polarisation des Saftes auch noch die Clerget'sche Inversionspolarisation zur Prüfung des Extractes vor der Wasserdigestion zu verwenden. Die Ansichten des Verfassers finden einen Beleg in praktischen Beispielen. *Tr.*

J. Hendrick. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Rüben und die Beeinflussung derselben durch die Düngemittel, sowie eine Methode zur Analyse der Rüben [1]). — Es sei auf das Original verwiesen. *Brt.*

Le Docte. Ueber Rübenanalyse [2]). — Die Digestion nach Kaiser-Sachs giebt vorzügliche Resultate. *Bl.*

Grégoire. Ueber Rübenanalyse [3]). — Verfasser kommt ebenfalls zum Resultat, dafs die Sachs-Le Docte kalte Digestion für gesunde Rüben sehr empfehlenswerth ist. Bei abnormen, vertrockneten Rüben giebt nur die alkoholische Extraction richtige Zahlen. *Bl.*

Graftiau. Zuckerbestimmung in der Rübe [4]). — Nach Verfassers Versuchen giebt das Verfahren von Kayser und Lewenberg zu niedrige Resultate; die Pellet'sche kalte Digestion giebt annähernd richtige Zahlen nur in Folge von Fehlercompensationen. Die heifse Digestion giebt richtige Resultate. *Bl.*

W. K. Gird. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wässeriger Zuckerlösungen [5]). — Die Vorrichtung besteht aus einem cylindrischen, mit starkem Fufs versehenen und oben conisch erweiterten Gefäfs mit seitlich angebrachter Ablaufvorrichtung. Letztere, in Gestalt eines aufwärts, dann wieder abwärts gebogenen Rohres, ist in der Mitte der Höhe des Cylinders angelöthet und oben mit einer kleinen Oeffnung versehen, welche eine Heberwirkung des Rohres verhindert. Nach Vornahme der Spindelung kann man die zur Polarisation dienende Menge Flüssigkeit bequem dem Ablaufrohr entnehmen. In diesen Cylinder, der also immer bis zur gleichen Höhe gefüllt ist, wird das Aräometer eingesenkt. Da das Ablesen bei gefärbten Flüssigkeiten erheblich erschwert ist, so ist an dem cylindrischen Gefäfs oben seitlich ein Zeiger angebracht, dessen Spitze genau fünf Grade des Aräometers über dem Flüssigkeitsspiegel steht. Zu dem mittelst Zeiger gefundenen Werth müssen daher noch 5^0 addirt werden, um die richtige Zahl zu finden. *Hf.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 213. — [2]) Sucrerie Belge **25**, 309; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 75. — [3]) Bull. ass. Belg. chim. **10**, 414; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 75. — [4]) Bull. ass. Belg. chim. **10**, 354; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 45. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 677; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. **36**, 308.

J. C. Boot. The determination of the specific gravity of molasses[1]). — Verfasser hat die Methode von Sidersky[2]) in folgender Weise modificirt. Die im Heifswassertrichter erhitzte Melasse wird in eine 50 ccm-Flasche bis ca. 1 ccm von der Marke eingefüllt und nach dem Erkalten bis auf 15° mit einer Kaliumcarbonatlösung von 1,40 spec. Gew. bis zur Marke aufgefüllt. Man wägt und findet das specifische Gewicht durch Division des Rauminhaltes des Pyknometers in das Gewicht der Melasse vermehrt um das der Kaliumcarbonatlösung. Da die Melassen nahezu das spec. Gew. 1,4 besitzen, wird durch die Kaliumcarbonatlösung kein merklicher Fehler verursacht. *Mt.*

Cottrait. Bestimmung des Krystallgehaltes einer auf Korn gekochten Masse[3]). — Zu 100 g des gekochten Saftes fügt man 50 g einer gesättigten Lösung von Zucker in alkoholischer Salzsäure, deren Säuregehalt T bekannt ist. Diese Lösung enthält etwa 50 Proc. Alkohol und ist acht bis zehn Tage haltbar. Man rührt mit einem Spatel um, bis die Krystalle vom einhüllenden Syrup befreit erscheinen, und filtrirt durch einen mit Drahtnetzscheibe ausgerüsteten Trichter in eine tarirte und evacuirte Flasche. Wenn ungefähr die Hälfte des Syrups durchgelaufen ist, wägt man ihn und bestimmt seinen Säuregehalt t. War der gekochte Saft neutral, so ist $t : T = Q : Q'$, wenn Q das Gewicht des Filtrats und Q' das Gewicht des ganzen ursprünglichen Syrups, vermehrt um die 50 g zugefügter alkoholischer Lösung, bedeutet. Daraus folgt:

$$Q' = \frac{Q \, . \, T}{t}$$

und das Gewicht der Krystalle:

$$K = 100 - \left(\frac{Q\,T}{t} - 50\right).$$

Das Verfahren ist rasch ausführbar und giebt ein mit der Praxis übereinstimmendes Resultat. *O. H.*

Theodor Koydl. Ueber Klärmethoden zu Zwecken der Inversionsmethode[4]). — Bei anormalen Melassen und Osmosewässern, bei denen behufs Klärung die Methode mit Kohle oder Blutkohle nicht zum Ziele führt, werden basischer Bleiessig oder noch besser basisches Bleinitrat verwendet. Verfasser hat nun

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 415. — [2]) Zeitschr. Rübenzuckerind. 1881, S. 192. — [3]) Monit. scientif. [4] 11, 248 (Auszug aus Sucrerie Belge 24, 540). — [4]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 21, 639—672; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 533.

den Einflufs der verschiedenen Klärmittel auf das optische Verhalten des Zuckers geprüft und die Einwirkung der Klärmittel auf optisch active Nichtzuckerstoffe studirt. Als Stoffe der letzteren Gattung prüfte er Weinsäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Arabinsäure, Raffinose, Invertzucker, dessen Zersetzungsproducte durch CaO, Ueberhitzungsproducte des Zuckers und deren Zersetzungsproducte durch CaO, sowie Dextran. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das basische Bleinitrat viel energischer als Fällungsmittel wirkt als Bleiessig und dafs ein Ueberschufs des ersteren nicht so nachtheilig ist wie ein solcher des letzteren. Das basische Bleinitrat dürfte sich nicht blofs für die Inversionsmethode, sondern auch für die directe Polarisationsmethode empfehlen. *Tr.*

Julius Diamant. Ueber die Polarisation von Melassen und Osmosewässern [1]). — Um in Melassen und Osmosewässern, die behufs Polarisation mittelst Bleiessig geklärt sind, das Blei, welches bei der Polarisation von Nachtheil ist, zu entfernen, verwendet Verfasser Zinkstaub. Durch den Zinkstaub wird das Blei momentan und quantitativ abgeschieden und man erhält ein vollständig bleifreies Filtrat, welches aufserdem noch heller ist als die blofse mit Bleiessig geklärte Flüssigkeit. Die durch dieses Verfahren bedingte Anwesenheit von Zinksalzen in den zu polarisirenden Lösungen ist nach Versuchen des Verfassers ohne jeden Einflufs auf das Drehungsvermögen. *Tr.*

Rudolf Hefelmann. Zur Beurtheilung der Fruchtsäfte und Fruchtsyrupe des Handels und über den Nachweis der Salicylsäure in denselben [2]). — Die Fruchtsyrupfabriken verarbeiten nicht frische Früchte, sondern anderwärts hergestellte Rohsäfte, die zur Conservirung etc. mit mindestens 15 Proc. Alkohol versetzt sind; beim Kochen zu Syrup bleiben 2 bis $2^1/_2$ Vol.-Proc. Alkohol in den „reinen Fruchtsyrupen", was, wenn der Alkohol rein ist, nicht beanstandet werden kann. Fremde unschädliche Farbstoffe für Limonadensyrupe erscheinen zulässig, wenn die Syrupe als „Syrupe für Brauselimonaden" declarirt sind. Verfasser ist gegen ein generelles Verbot des Zusatzes von Saccharin, Salicylsäure und Zuckerarten, wenn die Syrupe als Kunstproducte declarirt sind. Für Salicylsäure fordert Verfasser die Festsetzung eines Grenzwerthes von 0,025 Proc. Der Nachweis der Salicylsäure geschieht zweckmäfsig durch einfache Destillation, oder im Dampfstrom

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 981—982. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 171—176; Ref.: Chem. Chentr. 68, II, 228—229.

Die Eisenchloridreaction für sich genügt nicht, da diese auch bei nichtsalicylirten Säften eintritt; man mufs die Salicylsäure in Substanz isoliren können. *Bl.*

E. Pflüger. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Quelle der Muskelkraft [1]). — Der Verfasser hat die Allihn-sche Bestimmungsmethode in folgender Weise abgeändert. 30 ccm Allihn'scher Lösung werden in ein 300 ccm fassendes Becherglas gebracht, mit 2,30 ccm Kupfersulfatlösung (36,6 g zu 500 ccm Lösung gelöst), 3,60 ccm Wasser und 4,25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gemischt, dann wird das Becherglas genau 30 Secunden in siedendes Wasser getaucht und darauf sofort 145 ccm Wasser zugefügt, worauf man unmittelbar filtrirt. Alsdann wäscht man mit 100 ccm Wasser, zweimal mit 96 proc. Alkohol, zweimal mit absolutem Aether und trocknet bei 120°. Bei sehr geringem Zuckergehalt giebt die Bestimmung zu niedrige Resultate; von 0,05 bis 0,5 Proc. ist sie genau. *v. Lb.*

K. B. Lehmann. Neue Zuckerbestimmungsmethode [2]). — Die mit bestimmtem Ueberschufs Fehling'scher Lösung gekochte Zuckerprobe wird absitzen gelassen oder filtrirt und in einem aliquoten Theil das unverbrauchte Kupfer jodometrisch titrirt. — *Eine neue einfache jodometrische Zuckerbestimmung* [3]) und *Ueber eine Modification der Allihn'schen Zuckerbestimmung* [4]) desselben Verfassers behandeln dasselbe Thema. *Bl.*

E. Votocek und O. Laxa. Vereinfachte Kupferoxydul-Reductionsmethode bei der Invertzuckerbestimmung [5]). — Das im Platintiegel von Gooch gesammelte Kupferoxydul wird durch Einstellen des glühend gemachten Tiegels in eine Atmosphäre von Methylalkohol zu Kupfer reducirt. *Bl.*

A. Leys. Ueber die Bestimmung des Invertzuckers [6]). — Dafs der durch Fehling'sche Lösung erzeugte Niederschlag von Kupferoxydul häufig gelb bleibt und dann die Flüssigkeit nicht klar werden will, rührt von einer zu sauren Reaction der Invertzuckerlösung her und wird leicht durch vorheriges Neutralisiren vermieden. *Bl.*

---

[1]) Pflüger's Arch. 66, 635—640. — [2]) Pharm. Post 30, 331; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 233. — [3]) Arch. Hyg. 30, 267; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 250. — [4]) Pharm. Centr.-H. 1897, S. 258; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 249. — [5]) Veštnck král. české společnosti nauk 1897, II. Cl., Nr. 26, S. 1; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 324. — [6]) J. Pharm. Chim. [6] 4, 488—490; Bull. soc. chim 17, 255.

R. Andrlik. Quantitative Bestimmung des Invertzuckers nach Peška's Methode und die Verwendbarkeit derselben in der Zuckerpraxis [1]). — Peška's Verfahren [2]) ist in der Zuckerpraxis brauchbar und zwar für directe Bestimmung des Invertzuckers in der Rübe und den Schnitzeln, hingegen für Rohrzucker, Füllmasse und Dicksaft nur mit der Abänderung, dafs anstatt 100 ccm der Peška'schen Oxydationsmischung blofs 10 ccm durch Zufliefsen der zu prüfenden Lösung zu entfärben sind, da für 100 ccm bis zu 1 Liter von der Lösung diese invertzuckerarmen Massen verbraucht würden. Auch für die qualitative Prüfung der Füllmassen auf Invertzucker ist das Verfahren anwendbar. Verfasser hat Bestimmungen von Lösungen, die nur Invertzucker, und solchen, die diesen in geringerer Quantität neben grofsen Rohrzuckermengen enthielten, durchgeführt und Curven construirt, deren Abscissen den in 100 ccm Lösung enthaltenen Invertzucker, und deren Ordinaten die Anzahl Cubikcentimeter anzeigen, die zur Entfärbung von 100, resp. 50, resp. 10 ccm Peška'scher Lösung verbraucht werden. Eine Curve gilt bei Anwendung von 100 ccm Peška'scher Oxydationsflüssigkeit für reine Invertzuckerlösung, die zweite für Invertzuckerlösung bei Gegenwart von 10 g Rohrzucker in 100 ccm Flüssigkeit, eine dritte für 50 g Oxydationsflüssigkeit und ebenfalls 10 g Rohrzucker in 100 ccm Lösung; drei weitere Curven gelten für 10 ccm Peška'scher Lösung für kleinere Invertzuckermengen bei Abwesenheit bezw. Gegenwart von Saccharose. Aus dem Verlauf und Vergleich der Curven ergiebt sich, dafs Invertzucker in verdünnter Lösung einen kleineren Wirkungswerth hat als in concentrirter und dafs derselbe für alle Curven verschieden ist. Nach Peška kommt hinsichtlich der Reductionswirkung auf seine Flüssigkeit 1 g Saccharose 2,4 bis 2,9 mg Invertzucker gleich, hingegen fand Verfasser, dafs reine Saccharose für sich kaum eine Wirkung ausübt, und dafs dieselbe bei Anwesenheit von Invertzucker um so mehr mit angegriffen wird, je verdünnter in Bezug auf Rohrzucker und je concentrirter in Bezug auf Invertzucker die Lösung ist. Verfasser beschreibt die Ausführung der Analyse bei Rüben, Schnitzeln und Füllmasse. Indem man die Lösung des Untersuchungsmaterials nach Klärung mit Bleiacetat etc. auf den in den Curventafeln berücksichtigten Rohrzuckergehalt verdünnt, kann man nach der zur Entfärbung der Peška'schen Lösung verbrauchten Flüssigkeitsmenge den Invertzuckergehalt direct aus der entsprechenden Curve ablesen. *Bl.*

---

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 21, 569—583. — [2]) Daselbst 7, 372.

William H. Krug. Neuberechnung der Wein'schen Tabelle, bei der die Stärke aus dem gefundenen Kupfer unter Zugrundelegung des Factors 0,92 bestimmt wird [1]). — Bei der ursprünglichen Tabelle von Wein liegt der Factor 0,90 zu Grunde. Nach Nägeli, der für die Stärke die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ annimmt, berechnet sich der Factor zu 0,918, während Ost den Factor 0,925 ermittelte. Wiley empfiehlt daher als Factor das Mittel aus den beiden zuletzt angeführten Zahlen und ist dieses Mittel (0,92) bei der vom Verfasser berechneten Tabelle zu Grunde gelegt. *Tr.*

Woy. Tabelle zur Bestimmung der Zuckerarten durch Reduction Fehling'scher Lösung nach Kjeldahl für Kupferoxyd als Wägungsform berechnet [2]). — Für die Berechnung sind als Atomgewichte angenommen für Kupfer 63,44, Sauerstoff 16 und

$$log \frac{Cu}{Cu\,O} = 0{,}90232.$$

Die Kupferlösung enthält 69,278 g krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter, die Natronlauge 130 g reines Natronhydrat; das Seignettesalz ist gepulvert für jede Bestimmung besonders abzuwiegen. Von diesen Reagentien sind zu nehmen: für 15 ccm Fehling'scher Lösung 2,6 g Seignetteselz, 7,5 ccm Natronlauge, 7,5 ccm Kupferlösung, für gröfsere Mengen Fehling'scher Lösung in gleichem Verhältnifs wie diese steigende Mengen. Die Fällung erfolgt in nachstehender Weise: Das Seignettesalz wird in einem Erlenmeyerkolben von ca. 150 ccm Inhalt durch die Natronlauge gelöst, die Kupfersulfatlösung und die zu fällende, entsprechend verdünnte Zuckerlösung hinzugegeben, zu 100 ccm aufgefüllt, das Kölbchen in ein kochendes Wasserbad eingestellt und genau 20 Minuten erhitzt, das abgeschiedene Kupferoxydul sofort filtrirt. Während des Erhitzens wird zur Abhaltung des Luftsauerstoffs Wasserstoff oder Leuchtgas durch die Flüssigkeit geleitet. — Die Tabelle giebt für 15, 30 und 50 ccm Fehling'scher Lösung die Milligramm Kupferoxyd und die diesen entsprechenden Werthe für Kupferoxyd, Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Galactose, Lactose und Maltose an. *Hf.*

K. Farnsteiner. Zur Ueberführung des Kupferoxyduls in das Oxyd bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung [3]). — Da Bremer die Genauigkeit der Ueberführung des Oxyduls in Oxyd im Asbestfilterröhrchen bezweifelt, bringt Verfasser eine Anzahl stimmender,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 452—454. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 445—463. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 169—171; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 435.

von vier verschiedenen Analytikern ausgeführter Analysen. Zur Controle wurde das Oxyd wieder reducirt (mittelst im CO_2-Strome verdampften Formaldehyds) und abermals oxydirt. Die Brauchbarkeit des Asbestfilterröhrchens ist nicht geringer als die des Goochtiegels. Die Reduction wurde mit Benutzung eines durch Abbildung veranschaulichten Apparates durchgeführt. *Bl.*

G. Ambühl. Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Fehling-Allihn[1]). — Verfasser zeigt, dafs bei directer Wägung des getrockneten Kupferoxyduls, anstatt dasselbe zu Metall zu reduciren, nur ein ganz geringes, für Bestimmungen, die nicht absolut genau sein müssen, zu vernachlässigendes Plus gefunden wird. *Bl.*

G. Bruhns. Reduction des Kupferoxyduls mit Methyl- und Aethylalkohol[2]). (Zur gewichtsanalytischen Invertzuckerbestimmung.) — Statt der Asbeströhre bedient man sich zur Filtration des Niederschlages zum mindesten ebenso gut des Papierfilters oder des Goochtiegels. Das Papierfilter wird am besten in einer Platinschale verascht. Man erhitzt die Schale oder den Goochtiegel zur Rothgluth, bedeckt sie mit einem Blech, welches in der Mitte ein kleines Loch mit etwas vertieften Rändern besitzt, und tröpfelt während des Glühens in kurzen Pausen 1 ccm Methylalkohol mit Hülfe einer bis an die Marke gefüllten 2 ccm-Pipette ein. Dann entfernt man die Flamme und läfst den Rest des Alkohols, also nochmals 1 ccm, ohne Unterbrechung einfliefsen. Bald darauf hebt man den Deckel ab und läfst das Platingefäfs an der Luft erkalten, bis es nicht mehr nach Methylalkohol und Formaldehyd riecht; nach fünf Minuten langem Stehen im Gehäuse der Wage kann gewogen werden. Verwendet man statt des Methylalkohols 99 proc. Aethylalkohol, so bildet sich leicht ein geringer Kohleanflug, welcher das Kupfer unansehnlich macht, ohne dafs dabei eine Vermehrung des Gewichtes wahrnehmbar ist. *Hf.*

J. Schnell. Ueber zwei beachtenswerthe Untersuchungsmethoden der Zuckerindustrie[3]). — Die eine betrifft die Quotientenermittelung bei Füllmassen und Abläufen nach Weisberg, die zweite die titrimetrische Bestimmung des Invertzuckers nach einer Methode unbekannten Ursprungs, über die im Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig Versuche gemacht wurden; diese beruht darauf, dafs das abgeschiedene Kupfer-

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 137—138. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 573—575. — [3]) Centr. f. Zuckerind. 1897, S. 23; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 389.

oxydul durch Ferrisulfatlösung oxydirt wird und das reducirte Ferrosalz durch Permanganat titrirt wird. *Bl.*

G. Romijn. Ueber eine jodometrische Zuckerbestimmung [1]). — Verfasser versucht sein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd [2]) auf Zuckerarten anzuwenden. In alkalischer Lösung tritt Oxydation von Glucose zu Gluconsäure ein, doch verläuft die Reaction nur unter ganz bestimmten Bedingungen regelmäfsig; vor Allem ist freies Alkali schädlich. Verfasser findet nach vielfachen anderweitigen Versuchen in einer Lösung von Jod in Borax das geeignete Oxydationsmittel. Eine solche Lösung ist fast so braun gefärbt, wie die zur Bereitung benutzte Jodlösung und ändert sich fast nicht beim Stehen (keine Jodatbildung). Wird eine Zuckerlösung mit dem Reagens bei 25° stehen gelassen, so ist die Reaction nach circa 18 Stunden abgelaufen, durch Zurücktitriren des Jodüberschusses wird die Menge der Glucose (2 At. Jod = 1 Mol. Glucose) richtig ermittelt. Die Reaction wird in Stöpselflaschen mit Wasserverschlufs durchgeführt. Ganz gleich der Glucose verhalten sich alle Aldosen (Galactose, Mannose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, auch salzsaures Chitosamin). Hingegen werden Ketosen, insbesonders Fructose, kaum angegriffen. Eine Mittelstellung nehmen die zusammengesetzten Zuckerarten ein. Ferner wirken alle jodoformbildenden Substanzen auf die Jod-Boraxlösung ein. Eine Ausnahme macht merkwürdiger Weise der Acetaldehyd. Glycerin und Mannit werden angegriffen. Glucose im Gemisch mit Fructose kann scharf bestimmt werden. Bei Rohrzuckerzusatz wird zu viel Glucose gefunden, doch ist der Unterschied gering. Mannit hält die Oxydation der Glucose sehr stark auf, vermuthlich weil er die hydrolytische Spaltung des Borax zurückdrängt. Die beschriebene Methode gestattet eine bequeme Bestimmung von Aldosen neben Ketonen und anderen Substanzen, ist aber praktisch nicht sofort anwendbar, da bei Weinuntersuchung das Glycerin, bei Harn die Harnsäure stört. *Bl.*

O. Schrefeld. Zur Bestimmung des Aschengehaltes der Rohzucker [3]). — Anstatt der Platinmuffel des Scheibler'schen Veraschungsofens verwendet man bei einer gröfseren Anzahl Aschenanalysen zweckmäfsig gröfsere Chamottemuffeln, wie dies beim Courtonne'schen Veraschungsofen der Fall ist. Der Gasdruck kann durch ein Rheometer von Giroud sehr gut constant gehalten

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 349—359. — [2]) Siehe diesen JB., S. 1386. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 560—566.

werden, wodurch eine gleichmäfsige Temperatur ermöglicht wird. Ueber die für die Veraschung des Rohrzuckers geeignetste Temperatur liegen keine genaueren Angaben vor. Die Grenzen, innerhalb deren diese Temperatur zu suchen ist, sind einerseits durch die Temperatur, bei welcher die Zerlegung des sauren Alkalisulfats vor sich geht, andererseits durch den Schmelzpunkt der Zuckerasche gegeben; erstere mufs überschritten werden, damit sämmtliches saures Sulfat in neutrales übergeführt wird, der letztere darf nicht erreicht werden, damit in Folge des Schmelzens der Zuckerasche keine unrichtigen Zahlen erhalten werden. Die Versuche zeigen, dafs die Temperatur im Veraschungsofen unbedenklich bis ca. 700° gesteigert werden kann. Für eine kleine Anzahl von Analysen eignet sich ein von Th. Issen in Berlin auf Anregung des Verfassers gebauter Ofen. *Hf.*

M. Morris. Bestimmung des im Malz präexistirenden Zuckers [1]. – Der im Malz vorgebildete Zucker wird bisher durch Extraction mit kaltem Wasser, Ermittelung des specifischen Gewichtes, Division des um 1 verminderten Werthes durch 0,00386 und Abziehen der (aus dem Stickstoffgehalt ermittelten) Albumosen, der Asche und der Säure gefunden. Verfasser machte den Auszug mit 0,05 proc. Salicylsäurelösung, um Wirkung der Diastase auszuschliefsen und fand etwas mehr, hingegen mittelst Salicylsäurelösung von 0,25 Proc. etwas weniger Zucker. Bei 21° C. ist die Wirkung der Diastase noch zu vernachlässigen, bei 26° hingegen schon sehr beträchtlich. Versuche des Verfassers zur Ermittelung des Zuckers im kalten Extract aus der Differenz der Dichten vor und nach der Vergährung mit Hefe gaben keine guten Resultate. Die Ermittelung der reducirenden Zucker giebt ebenfalls kein Bild der Gesammtzuckermenge, hingegen gab die Extraction des Malzes mit kaltem Alkohol einen Extract, in welchem Zucker zu Nichtzucker im constanten Verhältnifs 48 : 42 stand. Der gewonnene alkoholische Gesammtextract steht zu dem durch die Differenzmethode aus den specifischen Gewichten des wässerigen Auszuges vor und nach der Vergährung indirect erhaltenen Zuckermengen im constanten Verhältnifs 100 : 48,5. *Bl.*

L. de Koningh. Bestimmung von Zucker in Cacaopräparaten [2]. — Kurze, Details behandelnde Mittheilung. *Bl.*

M. Klar. Beobachtungen bei der Prüfung, sowie Notizen über Eigenschaften, Herstellung, Handelssorten u. s. w. chemisch

---

[1] J. of the feder. Inst. of Brewing; Ref.: Monit. scientif. [4] 11, II, 682—683. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 713.

pharmaceutischer Präparate[1]). — Verfasser hat zunächst Ferrum oxyd. sacch. sol. unter Berücksichtigung der von Fromm und Looff gemachten Vorschläge nach der von Gadamer modificirten Methode geprüft und kommt dabei zu dem Schluſs, daſs diese Gehaltsbestimmung des Eisensaccharats sehr brauchbar und der Pharmakopoëcommission sehr zu empfehlen sei. Ferner bespricht Verfasser die Prüfung der Salzsäure und des Eisenchlorids mit Liquor Amyli volumetr. Bei dieser vom D. A. B. vorgeschriebenen Methode sind die angegebenen Bedingungen genau einzuhalten. Man soll nur 10 g zur Prüfung verwenden, Salzsäure muſs vorher mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt werden. Auch darf man bei Prüfung mittelst der Jodzinkstärkelösung die Versuchsdauer nicht unnöthig ausdehnen, zwei Minuten ist ausreichend. Den Liquor Amyli volumtr. solle man nach der Pharm. Germ. III darstellen und in blauen Flaschen aufbewahren. 10 ccm dieser Lösung dürfen beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bei Lichtabschluſs innerhalb zwei Minuten eine Blaufärbung nicht zeigen. *Tr.*

D. Loiseau. Mittheilung über die Raffinose[2]). — Dieser Abhandlung, welche hauptsächlich eine Zusammenstellung bereits bekannter Thatsachen[3]) enthält, werden folgende neuen oder abweichenden Angaben entnommen. Nach dem Verfasser krystallisirt Raffinose in *geraden* rhombischen Prismen[4]) vom Winkel 124° 42′. Bei 3° lösen 100 Thle. Wasser 5 Thle., bei 25° 20 Thle. Raffinose; im geschlossenen Rohre schmilzt sie bei 80° in ihrem Krystallwasser. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 104,1°$. Durch kochende Essigsäure wird die Raffinose nicht verändert. Starke Säuren bewirken die bekannte doppelte Inversion, zersetzen aber bei längerer Einwirkung die Spaltungsproducte weiter, weshalb Verfasser vorschlägt, bei der Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker nach Clerget die Inversionstemperatur nicht über 40 bis 50° zu steigern. *O. H.*

W. E. Stone u. W. H. Baird. Das Vorkommen von Raffinose in amerikanischen Zuckerrüben[5]). — Da die Bedingungen, unter denen die Zuckerrübe in Amerika wächst, von den in Nordeuropa herrschenden in manchen Beziehungen abweichen müssen, war die Frage von Interesse, ob auch die amerikanischen Rüben

[1]) Pharm. Zeitg. **42**, 843—844. — [2]) Biederm. Centr. **26**, 479—481 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1876, S. 872; f. 1885, S. 1750 f.; f. 1886, S. 1779, 2127; f. 1889, S. 2056, 2058, 2198, 2469; f. 1890, S. 2146 etc. — [4]) Nach Rinne in Rischbieth's Göttinger Dissertation 1885, S. 12, *monoklin.* — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 116—124.

Raffinose enthalten. Den Verfassern gelang es, Raffinose in amerikanischen Melassen nachzuweisen, worin sie sich durch den Fabrikbetrieb während der Campagne immer mehr anhäufte. Die Schleimsäureprobe ist, auf den Syrup angewandt, ganz unzuverlässig, da die Säure nicht auskrystallisirt, sondern wahrscheinlich in Form saurer Salze in Lösung bleibt. Dagegen gelingt die Probe, wenn man zuerst mit überschüssigem Bleiessig die Verunreinigungen ausfällt, dann das Filtrat mit Ammoniak versetzt zur Fällung von Bleiverbindungen der Zucker. Dieser Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das zum Syrup eingedampfte Filtrat giebt nun bei der üblichen Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäurekrystalle. Durch dasselbe Reinigungsverfahren, worauf Behandlung mit Strontian, mit Methylalkohol und Krystallisation aus wässeriger Lösung folgten, gelang es endlich, *reine Raffinose* zu isoliren. Durch mikroskopische Untersuchung der Krystallisationen fanden die Verfasser, daſs schon verhältniſsmäſsig kleine Raffinosemengen hinreichen, um das Aussehen der Rohrzuckerkrystalle auf die bekannte Art zu verändern. Man sieht in den Gemischen nur gleichartige, langgestreckte, spitzige Krystalle, welche denen der reinen Raffinose ähnlich sind; normale Rohrzuckerkrystalle finden sich nicht darin. *O. H.*

Cellulose.

W. Hofmeister. Die quantitative Trennung der celluloseartigen Kohlehydrate in den Pflanzenstoffen [1]). — Die Pflanzenstoffe werden nach Einwirkung von Malzauszug mit Aether, und dann in der Kälte mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak extrahirt. Der Rückstand bleibt ein bis zwei Tage mit 5- bis 6 proc. Natronlauge stehen. Es wird vom Ungelösten filtrirt, mit heiſsem Wasser gewaschen, mit Salzsäure neutralisirt und mit Alkohol gefällt; die so gewonnenen Hemicellulosen werden getrocknet und gewogen. Das von Natronlauge ungelöst Gebliebene wird mit Schweitzer's Reagens ausgezogen und das Gelöste als Cellulose bestimmt. Der dann noch ungelöste Rest ist Lignin. Es wurden eine groſse Zahl Futterstoffe, wie Weizenkleie, Leinkuchen, Hanfkuchen etc., nach dieser Methode untersucht. *Bl.*

W. E. Stone. Quantitative Bestimmung der Kohlehydrate in Futterstoffen [2]). — 50 g der feingepulverten Probe werden:

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 48, 401—411. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 183—197 u. 347—349.

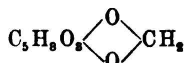
1. zur Bestimmung des Zuckers mit Alkohol extrahirt. 2. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt, von der Lösung wird ein Theil (*a*) invertirt und polarisirt, wodurch die Summe der löslichen Stärke und des Dextrins gefunden wird. Ein anderer Theil (*b*) wird mittelst Barytwasser von Stärke befreit und wie früher behandelt, wodurch Dextrin für sich ermittelt wird. Aus der Differenz gegen das erste Resultat berechnet sich die lösliche Stärke. 3. Der Rückstand von 1. und 2. wird getrocknet und gewogen. Dann werden 2 g desselben mit Wasser zur Lösung der Stärke gekocht und die Lösung nach Verzuckerung mit Malzextract von bekanntem Gehalt mit Fehling'scher Lösung titrirt. Resultat = Stärke. 4. Der Rückstand von 3. wird mit verdünnter Salzsäure destillirt, im Destillat das Furfurol bestimmt und aus dem Ergebnifs Pentosane und Hemicellulose berechnet. 5. Der Destillationsrückstand wird nach Zusatz von $^1/_2$ proc. Aetznatron filtrirt, und der Rückstand gewogen und verascht. Nach Abzug der Asche ergiebt sich die Rohfaser. Nach diesem Trennungsgange wurde eine gröfsere Anzahl Futterstoffe, Weizen, Weizenmehl, Mais, Rübe, Heu, Brot, Maiscakes, analysirt. *Bl.*

B. Tollens. Ueber die stickstofffreien Extractstoffe der Pflanzensubstanzen und besonders der Futtermittel[1]). — Nach der „Weender Methode“ bezeichnet man als stickstofffreie Extractstoffe den Rest, welcher nach Abzug von Fett, Proteïn, Rohfaser und Asche von dem angewandten Gewicht der untersuchten Substanz verbleibt. Gegen diese Art der Bestimmung der stickstofffreien Extractstoffe sind Einwände erhoben, einmal wegen der Ermittelung des Proteïns durch Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6,25, weil der Stickstoffgehalt der Proteïnstoffe nicht constant gleich 16 Proc. ist, sodann wegen der Bestimmung der Rohfaser, weil ein Theil derselben gelöst und dann als ein Theil der stickstofffreien Extractstoffe gezählt wird. Aus letzterem folgt, dafs die Rohfaser und die stickstofffreien Extractstoffe Gemenge sein müssen, deren Bestandtheile ganz willkürlich und wechselnd sind. Die nach der Weender Methode als stickstofffreie Extractstoffe ermittelten Substanzen sind vorwiegend wirkliche Kohlehydrate einschliefslich der Pentosane, daneben verschiedenartige Stoffe mannigfacher Natur, welche entweder gar nicht zu der Gruppe der Kohlehydrate gehören, wie organische Säuren, Ligninstoffe, Substanzen der aromatischen Gruppen etc., oder aber, wie Mannit etc., der eigentlichen Kohlehydrat-Gruppe sehr nahe

[1]) J. f. Landw. 45, 295—334.

stehen, und schliefslich beim Kochen mit $1^1/_4$ proc. Säure und Lauge umgewandelte und angegriffene Cellulose. Versuche haben ergeben, dafs die nach der Weender Methode gefundenen Procentzahlen der stickstofffreien Extractstoffe zugleich die Zahl für die verdaulichen Antheile von Rohfaser und stickstofffreien Extractstoffen angeben. Da frühere Versuche ergeben haben, dafs die Menge der in Wasser löslichen Stoffe annähernd mit dem vom Thiere verdauten Antheile der stickstofffreien Extractstoffe übereinstimmt, so würde man durch Subtraction der ersteren von der für die stickstofffreien Extractstoffe ermittelten Zahl den unverdaut bleibenden Theil der stickstofffreien Extractstoffe erhalten und damit, da letzterer annähernd dem verdaulichen Antheile der Rohfaser gleichkommt, die Zahl für verdauliche Rohfaser. *Hf.*

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith. Die Kohlehydrate des Getreidestrohes [1]). — In früheren Abhandlungen [2]) haben die Verfasser die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Furfurol erzeugenden Bestandtheile des Getreidestrohes, die sogenannten *Furfuroide*, Pentosederivate von der allgemeinen Formel



enthalten. Um die grofsen Schwierigkeiten zu erklären, welche ein sicherer Beweis dieser Constitutionsformel verursacht, wird auf die Geschichte des Piperonals (Methylenäther des Protocatechualdehyds) hingewiesen. Die Unbeständigkeit der Pentosen im Vergleich mit dem aromatischen Aldehyd gegenüber Säuren und Alkalien verhindert überdies noch die Anwendung der analytischen und synthetischen Methoden, welche zur Aufklärung der Constitution des Piperonals geführt haben. Als directester Beweis für die angenommene Formel der Furfuroide aus dem Getreidestroh dient die Bildung von Thioformaldehyd bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Producte der Hydrolyse durch Säuren. In Bezug auf das Verhalten der Furfuroide (d. h. Pentosane, Pentosen und Pentosenderivate) bei der Alkoholgährung kommen die Verfasser unter theilweiser Berichtigung früherer Angaben jetzt zu folgenden Resultaten: 1. *Pentosen*, welche der Hefe allein dargeboten werden, bleiben ganz unverändert [3]). 2. In Gegenwart von Hexosen erweisen sich die Pentosen ebenfalls widerstandsfähig und erleiden nur die ersteren Alkoholgährung. 3. In-

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1001—1010. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 24, 918 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, S. 2459.

dessen werden die Pentosen von schwacher, „ausgehungerter“ Hefe assimilirt, ohne vergohren zu werden. Die Pentose erleidet dabei eine Constitutionsveränderung; denn sie giebt nach der Assimilation kein Furfurol mehr. 4. Die *Furfuroide* werden wenigstens zum Theil durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure vergohren. — Bei der Untersuchung der Pentosenderivate wurde Espartocellulose, Strohcellulose und Gerstenstroh benutzt. In der Regel wurde das Material mit 1 proc. Schwefelsäure unter 1, 2, 3 Atm. Druck 15 bis 30 Minuten lang erhitzt. Die Hydrolyse bewirkte anfangs immer eine Zunahme des Gesammtgewichtes (Ungelöstes + Trockenrückstand der Lösung); bei höheren Temperaturen trat eine auf Anhydrisirung beruhende beträchtliche Abnahme des Gesammtgewichtes ein. Das Kupferreductionsvermögen des gelösten Antheils war stets erheblich gröfser (bis zu 148 für Glucose = 100) als dasjenige der Dextrose, was auf die Gegenwart von zwei Aldehydgruppen (Abspaltung von Methylaldehyd) in den Furfuroiden hinweist. Als beste Methoden der Hydrolyse werden folgende zwei empfohlen: 1. Schwefelsäure von der Concentration $H_2SO_4 + 3H_2O$ löst in der Kälte die ganze Cellulose auf; beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Furfuroide gelöst, während die Dextrosegruppen als colloidales Cellulosehydrat gefällt werden. 2. Verdünnte, 1- bis 2 proc. Schwefelsäure wirkt beim Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck zu unvollständig; wenn man aber bei 2 bis 3 Atm. erhitzt, werden die Furfuroide zu Monosen hydrolysirt. *O. H.*

Cross und Bevan. Die Kohlehydrate der Gerste[1]. — Auch diese Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit den Furfuroiden. Diese Verbindungen werden von Alkalien nicht verändert; denn Stroh, welches bei der Papierfabrikation mit 3 proc. Natronlauge unter 4 Atm. Druck erhitzt wurde und etwa die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, liefert fast so viel Furfurol als vor dieser Behandlung. Nach den Verfassern bestehen die Getreidekörner (oder ihre Hüllen?) aus 33 Proc. Lignocellulose, 25 Proc. widerstandsfähiger Cellulose, 21 Proc. Furfuroiden und 21 Proc. Halbcellulosen. Verschiedenheiten des Klimas und des Bodens scheinen ohne Einflufs auf den Furfuroidgehalt der Körner zu sein. Die Furfuroide wurden als farbloses Gummi von der Formel $C_6H_{10}O_5$ isolirt, das ein Reductionsvermögen von 110 bis 115 auf Glucose bezogen besitzt, 39 bis 42 Proc. Furfurol liefert und ein

---

[1] Monit. scientif. [4] 11, 772—773 (Auszug aus Journal of the federated Inst. of Brewing 1897, S. 2).

Osazon vom Schmelzp. 148 bis 153° giebt. Wasserstoffhyperoxyd wirkt oxydirend und erzeugt Kohlendioxyd in der Menge von 21 Proc. der angewandten Substanz. Mit Phloroglucin und Salzsäure entsteht in der Kälte eine gelbe, beim Erwärmen in Blau umschlagende Färbung. Der Furfuroidgehalt der Gerstenpflanze in verschiedenem Alter wurde untersucht und der Grad der Vergährbarkeit der Furfuroide des Malzes bestimmt. *O. H.*

H. C. Sherman. Die unlöslichen Kohlehydrate des Weizens[1]. — *Weizenstärke* ist von L. Schulze[2]) bereits eingehend untersucht worden. Zur Untersuchung der Hemicellulose, welche aus Pentosanen besteht, wurde *Weizenkleie* nach einander mit Wasser, Salzlösung, Malzextract, 2 proc. Ammoniakwasser, kalter 2 proc. und siedender 0,1 proc. Natronlauge ausgezogen. Der Rückstand enthielt nach der Furfurolmenge, die er lieferte, 48,1 Proc. Pentosane. Er wurde durch halbstündiges Kochen mit 1,25 proc. Schwefelsäure hydrolysirt, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging. Darin wurde der Schwefelsäuregehalt auf 2 Proc. erhöht und gelinde gekocht, bis nach sechs Stunden das Reductionsvermögen nicht mehr zunahm. Die Lösung enthielt gar keine Hexose, sondern ausschliefslich Pentosen, wonach also die Weizenhemicellulose aus *Pentosanen* besteht. — Der von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöste faserige Rückstand enthält noch etwas Pentosan, giebt mit Chlor und Natriumsulfit Ligninreaction, aber keine Reaction auf Oxycellulose. Er nimmt aus einer Mischung von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung eine grofse Menge Ferroferricyanid auf (Reaction auf Lignocellulose nach Cross und Bevan) und giebt mit Chlor das von Cross und Bevan aus Jutefaser erhaltene Lignonchlorid. Die Weizenkleie enthält sonach *Lignocellulose.* — Um aus dem erwähnten Faserrückstand möglichst reine Cellulose zu erhalten, wurde die Chlorirungsmethode von Cross und Bevan am geeignetsten gefunden. Die so bereitete Cellulose unterscheidet sich von reiner Baumwollcellulose dadurch, dafs sie sich nicht vollständig und nicht ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure auflöst; die Lösung enthält Dextrose. An kalte 5 proc. Natronlauge giebt die Weizencellulose ungefähr 20 Proc. ihres Gewichtes als eine dem Holzgummi ähnliche Masse ab. Verfasser glaubt, dafs die abweichenden Eigenschaften der Weizencellulose nicht durch Beimengungen verursacht, sondern in ihrer verschiedenen Zusammensetzung begründet sind. — Eine vollständige Analyse der beschriebenen Bestandtheile des Weizens wird nach folgendem

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 291—316. — [2]) JB. f. 1883, S. 1366.

Schema ausgeführt: 5 g der vorher mit Aether ausgezogenen Probe werden mit 100 ccm Wasser einige Minuten lang angerührt, abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 0,1 seines Volumens 25 proc. Salzsäure eine halbe Stunde lang gekocht; in einem aliquoten Theile davon bestimmt man mit Fehling'scher Lösung die Glucose und berechnet sie als lösliche Kohlehydrate (*Dextrin*). Den Rückstand erhitzt man mit 100 ccm Wasser zum Sieden, läfst etwas abkühlen, invertirt mit Malzextract und filtrirt. Das Filtrat wird wie das erste behandelt und sein Glucosegehalt auf *Stärke* berechnet. Der Rückstand wird eine halbe Stunde lang mit 1,25 proc. Schwefelsäure gekocht, der Schwefelsäuregehalt des Filtrates auf 2 Proc. erhöht und sechs Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Dann wird das Reductionsvermögen bestimmt, auf Pentosen berechnet und auf *freie Pentosane* umgerechnet. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. In einem Theile desselben ermittelt man Proteïde und Asche und corrigirt danach das Gewicht. Der Rest wird nach der Methode von Cross und Bevan behandelt. Der Gewichtsverlust (corrigirt um Proteïde und Asche) wird als *Lignin* und verwandte Substanz, der Rückstand als *Cellulose* betrachtet. — Nach dieser Methode wurde an einem Stier ein Verdauungsversuch mit Weizenkleie durchgeführt. Bezüglich der Resultate desselben, wie bezüglich der an den Vortrag sich anschliefsenden Discussion mufs auf das Original verwiesen werden. *O. H.*

Cross. Verbesserung an den Alkalicellulosen [1]). Franz. Pat. Nr. 261540. Engl. Pat. Nr. 4713 (1896) [2]). — Cellulose wird mit $^1/_2$- bis 1 proc. Salzsäure oder mit 2 proc. Schwefelsäure mehrere Stunden lang digerirt oder mit 2 proc. Schwefelsäure einige Minuten auf 130 bis 140° erhitzt. Dann wird sie mit Natronlauge behandelt, so dafs man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, NaOH erhält, welche 40 bis 50 Proc. Cellulose, 10 bis 12 Proc. Natron und 38 bis 50 Proc. Wasser enthält. Dieses Product eignet sich vorzüglich zur Darstellung des Sulfocarbonats [3]). *O. H.*

Ch. Fr. Cross. Viscoid [4]). D. R.-P. Nr. 92590. — Bei der Herstellung des Viscoides [5]) wird nunmehr die Cellulose vor ihrer Behandlung mit Alkali und Schwefelkohlenstoff zunächst mit verdünnten Säuren auf 140° erhitzt. Man braucht dann nur die Hälfte der früher nöthigen Menge Alkali und Schwefelkohlen-

[1]) Monit. scientif. [4] 11, Patente 119. — [2]) Chemikerzeit. 21, 641. — [3]) JB. f. 1893, S. 883. — [4]) Patentbl. 18, Auszüge 411. — [5]) JB. f. 1893, S. 884.

stoff, wodurch die Verwendungsfähigkeit des Viscoides gesteigert wird. *O. H.*

Clayton Beadle. Viscose und Viscoid[1]. — Nach dem D. R.-P. Nr. 70999[2] erhält man die als *Viscose* bezeichnete Masse durch Behandlung von Cellulose mit kaustischen Alkalien und dann mit Schwefelkohlenstoff. Diese in Wasser lösliche, schleimige Masse wird coagulirt, indem man sie mit überhitztem Dampf behandelt. Durch Auswaschen der löslichen Reactionsproducte, Trocknen und Pressen erhält man aus dem coagulirten Product, dem *Viscoid*, elfenbein- oder hornartige Massen, die als Fournirmaterial und zu allerlei Gebrauchsgegenständen verarbeitet werden können. Bei der *„Mercerisation"*, der Behandlung der Cellulose mit Alkali, mufs man die Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure vermeiden. Die Ausbeute an Viscoid und seine Beschaffenheit sind wesentlich von der benutzten Cellulose abhängig. Ueber technische Schwierigkeiten bei der Fabrikation und ihre Ueberwindung werden Angaben gemacht. Beim Viscoid beobachtete der Verfasser die gleiche, früher bei Cellulosefasern wahrgenommene Eigenthümlichkeit, dafs nämlich die Menge des von der getrockneten Substanz an der Luft aufgenommenen hygroskopischen Wassers um so geringer, je mehr die Substanz zerkleinert ist. Da das amorphe Viscoid diese Eigenschaft mit den Cellulosefasern theilt, ist das aufgenommene Wasser vielleicht als Hydratwasser aufzufassen. — Viscose wird mit Vortheil zum Leimen des Papiers gebraucht, da sie dasselbe um 30 bis 100 Proc. fester macht. *O. H.*

Leo Vignon. Ueber die Oxycellulose[3]. — 30 g gereinigte Baumwollcellulose wurden in eine kochend heifse Lösung von 150 g Kaliumchlorat in 3 Liter Wasser eingetragen, unter Umrühren 125 ccm Salzsäure von 22° zugesetzt und die Mischung eine Stunde lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Der weifse Rückstand wurde mit Wasser bis zu neutraler Reaction, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene *Oxycellulose* erscheint unter dem Mikroskop in Form sehr kurzer Fasern; sie wird bei 100° gelb, löst sich nicht in neutralen Lösungsmitteln und färbt sich mit Jod und Schwefelsäure blau. Wenn man einerseits Cellulose, andererseits die vorstehende Oxycellulose mit Aetzkali bei 180° zusammenschmilzt, so lösen sich von jener 12, von dieser 87,6 Proc. auf, woraus Verfasser schliefst, dafs sein Präparat ein Gemenge

[1]) Chem. News 75, 74—75, 86—88. — [2]) Chem. Centr. 65, I, 365. — [3]) Compt. rend. 125, 448—450.

von 25 Proc. Cellulose und 75 Proc. wahrer Oxycellulose sei. Aus dieser Annahme und der Elementaranalyse wird für die Oxycellulose die Formel $C_{24}H_{38}O_{21}$ abgeleitet. Als Verbrennungswärme wurde gefunden für Cellulose 4224 bis 4190 cal. und für Oxycellulose 4133 bis 4124 cal. Beim Eintauchen in normale Kalilauge bei 13° entwickeln 100 g Cellulose 0,74 Cal., 100 g Oxycellulose 1,30 Cal. Der Säurecharakter ist also gewachsen, was sich auch darin zeigt, dafs Oxycellulose basische Farbstoffe in gröfserer Menge bindet als Cellulose. Von der Oxycellulose lösen sich etwa 39 Proc. in Kalilauge von 30° B. auf. Die goldgelbe Lösung reducirt Fehling'sche Flüssigkeit; mit Salzsäure giebt sie einen weifsen Niederschlag. Dieser Niederschlag beträgt 8 bis 9 Proc. der Oxycellulose und hat die Verbrennungswärme 3929 cal., der mit Kali erschöpfte Rückstand 4201 cal. Fuchsinschweflige Säure färbt sich mit Oxycellulose stark violett; diese besitzt also Aldehydfunction. *O. H.*

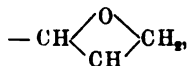
Benjamin Samuel Bull. Ueber β-Oxycellulose [1]). — Zur Bereitung derselben wurden 75 g Baumwolle mit 750 g 60 proc. Salpetersäure 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Salpetersäure abgesaugt und der Rückstand durch auf einander folgendes Waschen mit Salpetersäure, mit 60 proc., dann mit 90 proc. Alkohol, zuletzt mit Aether gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 35 Proc. der Baumwolle. Die β-Oxycellulose giebt mit Wasser einen gelatinösen Brei und löst sich dann vollständig zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit in den wässerigen Lösungen von Ammoniak, Pyridin, Piperidin, Natriumcarbonat, sowie in verdünnter Kali- oder Natronlauge. Letztere Lösung wird auf Zusatz von concentrirtem Aetznatron gelatinös und bei weiterem Zusatz wieder klar. Durch Säuren wird die Oxycellulose aus ihren Lösungen gefällt; sie scheint selbst saure Eigenschaften zu besitzen. Wenn die β-Oxycellulose durch Dialyse gereinigt wird, so giebt sie mit Wasser eine durchsichtige, schwach opalisirende Lösung. Mit Schulze's Reagens (Zinkchlorid-Jodlösung) giebt sie eine blauviolette Färbung; sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt ein in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Xanthogenat. Die bei 100° getrocknete β-Oxycellulose enthält 41,92 Proc. Kohlenstoff und 6,27 Proc. Wasserstoff; Verhältnifs von Wasserstoff zu Sauerstoff = 1:8,26. — Durch Behandlung einer Lösung von β-Oxycellulose in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid erhält man ein *Benzoat*, welches

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1090—1097.

in Nitrobenzol löslich ist und durch Lösung in Nitrobenzol und Fällung mit Aether gereinigt wird. Nach dem durch Verseifung mit Alkali gefundenen Benzoësäuregehalt würde dem Ester die Formel $C_{16}H_{21}(O_2C.C_6H_5)_6O_8$ [1]) zukommen, womit freilich die Resultate der Elementaranalyse weniger gut übereinstimmen. Bei der Digestion mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure geht die *β*-Oxycellulose, ohne sich zu lösen, in ein Nitroderivat $C_{16}H_{21}(NO_3)_6O_8$ über, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen, Auflösen in Aceton, Ausfällen mit Wasser etc. gereinigt wurde. Das Nitrat ist löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure, in einer Mischung von Alkohol und Aether, in Essigäther, Aceton, Essigsäure, Nitrobenzol, fast vollständig löslich in Methylalkohol, unlöslich in Aethylalkohol. Durch Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium wird die Nitroverbindung vollständig denitrirt. Das entstehende Product ist aber wie das bei der Verseifung der Benzoylverbindung erhaltene keine *β*-Oxycellulose mehr; denn es quillt mit Wasser nicht auf und löst sich nicht merklich in verdünnter Natronlauge. *O. H.*

E. Knecht. Eine merkwürdige Bildung von Oxycellulose [2]). — Wird ein mit Chrom gebeizter Baumwollstoff gleichzeitig mit einem ungebeizten warm in einem Bade von Wasserstoffsuperoxyd (3 Proc.) und Ammoniak oder Natronlauge behandelt, so löst sich das Chromoxydhydrat rasch unter Bildung von Chromat auf und der vorher gebeizte Stoff wird brüchig, während der ungebeizte intact bleibt. Färbt man dann beide Stoffe in Methylenblau aus, so färbt sich der früher gebeizte Stoff tief blau an, während der ungebeizte nur wenig Farbe aufnimmt. *Sd.*

P. Klason. Die Theorie des Sulfitcelluloseprocesses [3]). — Die Untersuchungen des Verfassers über die Constitution des Lignins ergaben: 1. Das *Lignin* ist ein *Glucosid.* 2. Der eine Bestandtheil dieses Glucosids gehört der aromatischen Gruppe an und wird *Lignylglycid* genannt; dasselbe enthält zwei Kerne. 3. Das Lignylglycid enthält die folgenden Atomgruppen: a) Oxymethyl, b) Hydroxyl, c) den Glycidrest



d) actives Carbonyl. 4. Das Lignylglycid enthält wenigstens 18 und höchstens 22 Kohlenstoffatome. Durch Behandlung mit Calciumbisulfit wird das Lignin unter Zuckerbildung zersetzt; die

[1]) Sollte wohl H_{22} heifsen? — [2]) Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 534. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 261 (Ausz.).

Glycidgruppe des Lignylglycids wird gleichzeitig gelöst unter Bildung des Calciumsalzes der zweibasischen Lignylsulfonsäure. Auch das Coniferin spaltet nach dem Verfasser beim Erhitzen mit Calciumbisulfit Zucker ab und bildet Coniferylsulfonsäure, woraus zu schliefsen ist, dafs der in Coniferin enthaltene Alkohol ein Coniferylglycid ist. Wenn durch mangelhafte Circulation im Cellulosekocher nicht Kalk genug vorhanden ist zur Neutralisation der neu entstehenden Lignylsulfonsäure, so polymerisirt sich das Lignylglycid zu einem dunkel gefärbten Harz, das von der schwefligen Säure nicht gelöst wird. *O. H.*

Rauchlose Pyroxylinsprengstoffe stellt H. Maxim[1]) dar, indem er breiförmige Schiefsbaumwolle, welche aus in Aether löslichen sowie darin unlöslichen Antheilen besteht, in Form von Papierblättern bringt, dieselbe dann mit Aether behandelt und auf einander prefst. Die Formung kann in beliebiger Weise fortgesetzt werden, wobei man es in der Hand hat, die Dichte und hierdurch auch die Explosivgewalt durch Veränderung der Mischungsverhältnisse zwischen in Aether löslicher und darin unlöslicher Nitrocellulose nach Wunsch zu verändern. Derartig hergestellte Sprengstoffe bekommen in der Hitze keine Risse, noch werfen sich dieselben. *Sm.*

G. E. Barten[2]) schrieb einen Aufsatz *über die Herstellung von Dynamit.* — Als Dynamit werden sowohl die Mischungen von Nitroglycerin mit Holzbrei oder Kieselguhr, als auch diejenigen mit Nitrocellulose bezeichnet. Wiewohl die Arbeit sich hauptsächlich mit der Herstellung der ersten Sorte beschäftigt, hat sie doch auch zum Theil auf die Darstellung der Sprenggelatine Bezug. Nach einigen Erklärungen über Auswahl der örtlichen Lage einer Dynamitfabrik und deren maschinelle Einrichtungen wird bemerkt, dafs circa 1500 Pfund des Säuregemisches und 210 bis 230 Pfund eine ökonomische „Charge“ bilden. Die verwendeten Substanzen sollen folgenden Anforderungen entsprechen: Schwefelsäure 61,9 Proc.; Salpetersäure 34,5 Proc. mit 0,7 Proc. niederen Stickstoffoxyden (berechnet als Trioxyd); in beiden Säuren darf höchstens eine Spur Eisen oder Chlor vorhanden sein; Glycerin mit einer Spur von Aschengehalt, kohlenähnlicher Rückstand 0,012 Proc., Chlornatrium 0,002 Proc., Säureäquivalent 0,05347, permanentes spec. Gew. 1,2653, spec. Gew. 1,2634; höhere Fettsäuren dürfen nicht vorhanden, die Reaction mufs neutral sein. Bei der Nitration sollte die Temperatur

[1]) Chem. Ind. 20, 558; Engl. Pat. Nr. 16858. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 500.

88° F. = 19,04° C. nicht übersteigen. Zwei Mann, welche so mit einem Nitrator und zwei Separatoren arbeiten, können in einem Tage bei zehn Stunden Arbeitszeit zwölf Chargen, entsprechend 5500 Pfund Nitroglycerin, verarbeiten. Es folgen weitere beachtenswerthe Fingerzeige, deren Wiedergabe in einem kurzen Auszuge nicht wohl thunlich ist. *Sm.*

Mendelejew[1]) untersuchte die Darstellungsweise des Collodiums und gelangte hierbei zu dem *neuen russischen Kriegspulver, dem Pyrocollodium.* — Beim Eintauchen von Cellulose in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt Mendelejew einen Salpetrigsäureäther, der, gleich dem Collodium, in Aetheralkohol löslich ist. Dieser Körper enthält gegen 12,5 Proc. N; er ist unlöslich in Alkohol, löst sich jedoch leicht in einem Ueberschufs von Aetheralkohol; *eine geringe Menge dieses Lösungsmittels wirkt jedoch gelatinirend.* Diese neue Form von „*Nitrocellulose*“ steht also in der Mitte zwischen dem gewöhnlichen rauchlosen Pulver mit 13 Proc. Stickstoff und dem gebräuchlichen Collodium mit 11,5 Proc. Stickstoff. Aus diesem Grunde erhielt der neue Körper, aus welchem das neue russische Kriegspulver besteht, den Namen „*Pyrocollodium*“; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{38}(O-NO)_{12}O_{25}$. Für dasselbe ist der Ausdruck $V_{1000} = 81,5$. — Bezüglich der hoch interessanten ballistischen Untersuchungen des neuen Pulvers, deren Resultate in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt sind, mufs auf das Original verwiesen werden. *Sm.*

H. Vogel und v. Cadoret. Künstliche Seide[2]). — Durch die Arbeiten von Chardonnet, Vivier und Lehner hat die künstliche Seide eine technische Bedeutung erlangt. Zu ihrer Bereitung verspinnt Chardonnet in besonderen Apparaten, die Verfasser näher beschreiben, eine reine Lösung von Trinitrocellulose in Aetheralkohol, Vivier verwendet dazu eine Lösung von 70 Thln. Trinitrocellulose, 20 Thln. Fischleim und 10 Thln. Guttapercha in Eisessig, Lehner endlich behandelt die Nitrocelluloselösung vorerst mit Schwefelsäure. Chardonnetseide besitzt den Griff der abgekochten, echten Seide, während Vivierseide spröde ist; an Glanz übertreffen beide Producte die echte Seide. Chardonnet's und Lehner's Verfahren sind zur Darstellung im Grofsen verwendet worden, nachdem man der Kunstseide durch Denitrirung in Eisenchlorürbädern die Explosivität gröfstentheils nahm und

---

[1]) Monit. scientif. 11, 510—520; Eng. and Min. J. 5, 12. u. 19. Februar 1897. — [2]) Färberzeit. 8, 7—8; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 350.

die Festigkeit und Weichheit des Fadens sowie seine Glätte und seinen Glanz durch verschiedene Modificationen und Zusätze erhöhte. *Rh.*

P. Truchot. Analyse und Nachweis von Kunstseide [1]). — Kunstseide verbrennt leicht ohne Geruch nach verbranntem Horn und giebt dabei saure Dämpfe. Specifisches Gewicht der Seide schwankt zwischen 1,367 und 1,357, während Kunstseide schwerer ist (spec. Gew. ca. 1,490). In Schweitzer's Reagens löst sich Kunstseide unter anfänglichem Aufblähen. In dieser Lösung erzeugt Salzsäure oder Wasser einen weifsen, flockigen Niederschlag von Cellulose. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Kunstseide mit dunkelgelber Färbung, die auf Zusatz von Diphenylamin in eine dunkelblaue übergeht. Diese Reaction kann auf der Faser selbst angestellt werden und ist äufserst empfindlich. Brucin giebt sofort Rosafärbung. Kunstseide hinterliefs 1,52 Proc. Asche und enthielt 0,23 Proc. Nitratstickstoff, entsprechend 1,63 Proc. Trinitrocellulose. *Mt.*

E. Knecht. Chrombeize für Baumwolle [2]). — Gleichzeitig mit Prud'homme wurde die Beobachtung gemacht, dafs Dichromate in Gegenwart von Ammoniak durch Sulfite nicht reducirt werden, dafs aber eine Reduction sofort eintritt, wenn das Ammoniak verflüchtigt wird. H. Koechlin hat auf Anregung von Knecht dieses *Beizverfahren für Baumwolle* ausgearbeitet. Die Waare wird mit einer Lösung von 50 g Kaliumdichromat, 100 g Natriumdisulfit von 56° Tw. und 100 g Ammoniak pro Liter getränkt, dann getrocknet, zwei Minuten lang scharf gedämpft und gewaschen. W. H. Gardner empfahl in dieser Vorschrift, das Disulfit auf 260 g zu erhöhen. *Sd.*

Stärke, Dextrin, Gummi.

W. E. Stone. Die Kohlehydrate von Weizen, Mais, Mehl und Brot [3]). — In einer längeren Abhandlung wird auf Grund von Analysen die auffallende Behauptung aufgestellt, dafs der Stärkegehalt der Getreidearten 20 bis 30 Proc. niedriger sei, als gewöhnlich angegeben wird. Da die Angaben des Verfassers bezüglich der anderen Bestandtheile mit den bisherigen Befunden übereinstimmen, so bleibt ein Deficit von über 20 Proc., bezüglich

[1]) Rev. intern. falsif. 10, 87—88, nach Chem. Centr. 68, II, 152—153. — [2]) Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 534. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, Rev. 39—40 (Ausz.).

dessen der Verfasser nur bemerkt, dafs das fehlende Material kein Kohlehydrat sei. *O. H.*

H. Jessen-Hansen. Die in Roggen, Gerste und Weizen in verschiedenen Entwickelungsstufen vorkommenden Kohlehydrate [1]. — In drei bis vier Entwickelungsstufen des Getreidekornes wurden Trockensubstanz, Pentosan- und Stärkegehalt, sowie die in Weingeist löslichen Kohlehydrate bestimmt. Das trockene Rohmaterial wurde bei Zimmertemperatur erst mit 90 proc. Alkohol, dann der Rückstand mit 70 proc. Alkohol ausgezogen. In den unreifen *Roggenkörnern* findet man eine bedeutende Menge in Weingeist löslicher Kohlehydrate; der Procentgehalt daran nimmt mit der Zunahme des Stärkegehaltes ab. Die weingeistlöslichen Kohlehydrate waren: 1. reducirender Zucker, wahrscheinlich Invertzucker, 2. Rohrzucker; 3. Secalose, nicht mit Sicherheit nachgewiesen; 4. ein bis drei nicht näher charakterisirte Stoffe; 5. eine von dem Verfasser *Apeponin* genannte, wahrscheinlich mit dem Lävosin von Tanret [2]) identische Verbindung. Das Apeponin wird aus dem mit 70 proc. Alkohol hergestellten Auszug gewonnen; es machte im ersten Stadium der Untersuchungen 20 Proc. der Trockensubstanz aus. Seine Zusammensetzung konnte nicht genau bestimmt werden. Das Apeponin ist nicht gährungsfähig und reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Aus wässeriger Lösung wird es durch basisches Bleiacetat nicht gefällt. Mit Resorcin und Salzsäure giebt es starke Fructosereaction [3]) und liefert bei der Hydrolyse mit Säuren nur Fructose. In Alkohol unlösliche Bestandtheile des Roggenkornes sind: 1 bis 2 Proc. Amylane; die Stärke beginnt mit 11 bis 12 Proc. und macht schliefslich 60 Proc. der Trockensubstanz aus. Pentosane $C_5H_8O_4$ sind in constanter Menge vorhanden. Die mit Sicherheit im Roggen nachgewiesenen Kohlehydrate fanden sich auch im Weizen und in der Gerste. Raffinose konnte nicht nachgewiesen werden. Zwischen den alkohollöslichen Kohlehydraten scheint zu verschiedenen Vegetationsperioden eine gröfsere Mannigfaltigkeit in ihrem gegenseitigen Verhältnifs zu herrschen als beim Roggen. *O. H.*

Soltsien. Mittheilungen aus der Laboratoriumspraxis [4]). — I. Senfmehl. Zur Unterscheidung des reinen, englischen Senfmehls von dem mit Curcumapulver gefärbten werden 5 g Mehl mit 20 g Alkohol von 80° Tr. kalt behandelt, das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt. Meistens ist das Curcumamehl mikroskopisch deut-

---

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 78 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1891, S. 2177. — [3]) Seliwanow, Ber. 20, 181. — [4]) Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 1897, S. 233.

lich nachweisbar. Mit Theerfarbstoffen gefärbte Mehle gaben bei Zusatz von Salzsäure zum alkoholischen Auszuge rothe Färbungen. Reine englische Mehle gaben, mit Petroläther extrahirt, ca. 38 Proc. Oel ab, deutsche Fabrikate nur 17,5 Proc. *Bl.*

J. Effront. Die Bestimmung der vergährbaren Substanzen in Getreidearten [1]). — Die usuellen Methoden der Bestimmung des Reductionsvermögens nach Verzuckerung unter Druck geben sehr wechselnde Resultate. Verfasser entfettet 3 g der feingemahlenen Körner mit Aether, trocknet und verreibt sechs Minuten lang mit concentrirter Salzsäure, wobei keine Verzuckerung eintritt. Die Flüssigkeit wird rasch auf 100 ccm gebracht und filtrirt. Eine Probe des Filtrats färbt sich mit Jod blau, ohne dafs man unter dem Mikroskop dunkle Körner von Jodstärke sehen darf. (Der Rückstand ist ebenfalls frei von Stärkekörnern.) 75 ccm des Filtrats werden nahezu vollständig neutralisirt, eingedampft, aufs alte Volumen gebracht und polarisirt. Da die Lösung nicht nur Dextrin, sondern auch präexistirende Glucose enthält, deren Drehvermögen 3,7 mal so klein ist, als das des Dextrins, ist eine Correction zu addiren, die man erhält, wenn man mittelst Fehling'scher Lösung eine Glucosebestimmung ausführt, und den der gefundenen Glucose entsprechenden Winkel mit 2,7 multiplicirt. Aus dem corrigirten Drehungswinkel wird die Stärke berechnet. 17,76° (2 Dec.-Rohr) im Soleil'schen Apparat entsprechen 1 g Stärke (Dextrin). Diese Methode giebt unter sich äufserst gut stimmende Resultate und ist rasch ausgeführt. Sie wurde verglichen mit einem ebenfalls vom Verfasser ausgearbeiteten Gährungsverfahren, das aber langwierig ist. Es besteht darin, dafs das Getreide, mit Wasser im Autoclaven behandelt, mit Malz von *bekanntem* Rendement bei 60° völlig verzuckert und dann mit an Flufssäure acclimatisirter Hefe fünf Tage lang vergohren wird. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand filtrirt und die Hälfte des Filtrates bei einer zweiten Operation anstatt Wasser zugesetzt, wodurch jetzt höhere Alkoholwerthe erhalten werden, als bei der ersten Operation. Durch Addition der halben Differenz zur gröfseren Zahl erhält man die richtigen Ausbeutezahlen an Alkohol, welche ganz constant sind und, verglichen mit den Stärkezahlen der Salzsäuremethode, durchgehends das Verhältnifs 0,65 ergeben. Das heifst 100 Thle. Stärke geben 65 Thle. Alkohol. Die anderen usuellen Methoden gaben Zahlen, die, mit den entsprechenden

[1]) Monit. scientif. [4] 11, I, 270—275; La Bière 4, 145; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 202—203, 950—951.

Zahlen der Gährungsmethode verglichen, schwanken zwischen 51:100 und 64:100. Hierdurch ist deren Ungenauigkeit erwiesen. *Bl.*

Balland. Sur la valeur nutritive des farines et sur les conséquences économiques d'un blutage exagéré [1]). — Balland hat das in der französischen Armee verwendete Mehl untersucht und Studien über das Mahlen angestellt; er kommt zu dem Schlufs, dafs ein übermäfsiges Beuteln des Mehles durch die Verluste an stickstoffhaltiger Substanz, Fett und Mineralstoffen für Frankreich geradezu unheilvoll wäre. *Ld.*

Geo. W. Rolfe u. W. A. Taxon. Die genaue Bestimmung der Gesammtkohlehydrate in durch Säure hydrolysirten Stärkeproducten [2]). — Die Verfasser untersuchen die Beziehung, die zwischen dem Gesammtgehalt der hydrolysirten Stärkelösung an Kohlehydraten, dem specifischen Gewichte und dem Drehvermögen besteht. Der Einflufs des Drehungsvermögens ist so gering, dafs er bei Untersuchung von Handelsstärkezucker vernachlässigt werden kann; bei diesen genügt es, die um die Einheit verminderte Dichte durch den constant gesetzten Factor 0,00393 zu dividiren, um die Menge Kohlehydrat in 100 ccm zu erhalten, während für genaue Berechnungen der Factor variabel ist und zwar 0,004023 — 0,000001329 (195 — α_D). Die zwecks Ausrechnung dieses Factors nöthigen genauen Bestimmungen des Kohlehydratrückstandes wurden durch Trocknen der Probe im Vacuum bei 120° ausgeführt, wozu ein eigener Apparat construirt wurde, bei dessen Anwendung die Hauptmenge des Wasserdampfes durch die Pumpe, der geringe Rest durch Phosphorpentoxyd entfernt wurde. Die Berechnung dieses Factors ist gültig innerhalb der specifischen Gewichtsgrenzen 1,035 bis 1,045. *Bl.*

Geo. W. Rolfe und Geo Defren. Notiz zu „An analytical Investigation of the Hydrolysis of Starch by Acids" [3]). — Enthält ein Druckfehlerverzeichnifs zu dieser Abhandlung [4]). *Bl.*

Fannie T. Littleton. Ueber die Bedingungen, die auf volumetrische Bestimmungen von Stärke mittelst einer Jodlösung Einflufs haben [5]). — Die Untersuchung des Verfassers bezweckte, festzustellen, ob mit genügender Genauigkeit die volumetrische Bestimmung von kleinen Mengen von Stärke könne basirt werden auf den colorimetrischen Gebrauch von sogenannter Jodstärke.

---

[1]) Compt. rend. 122, 1496—1498. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 698—703. — [3]) Daselbst, S. 261—263. — [4]) JB. f. 1896, S. 2278. — [5]) Amer. Chem. J. 19, 44—49.

Bei den Untersuchungen waren alle Stärkesorten bis zum constanten Gewicht getrocknet, als Jodlösung wurde eine Jodjodkaliumlösung verwandt. Von den verschiedenen Stärkesorten gab Arrowrootstärke die intensivste Färbung und wurde deshalb als Norm angewandt. Geprüft wurden noch Kartoffelstärke, Weizenstärke, Tapioca und Reisstärke. Bei letzterer ist die Intensität der Färbung mit Jod am geringsten. Der Verbrauch von Jodlösung ist proportional der Stärkemenge, wenn man das Maximum der Färbung bestimmt. Wendet man auf dieselbe Menge Stärke Jodlösungen von verschiedener Stärke an, so bewirkt das in den schwächeren Jodlösungen enthaltene Wasser eine Dissociation der Jodstärke, so dafs zum Hervorbringen ein und derselben Farbintensität mit derselben Jodmenge um so mehr Jodlösung angewandt werden mufs, je verdünnter die Jodlösung ist. Es mufs daher die Concentration der angewandten Lösungen annähernd constant sein. Fügt man, nachdem das Maximum der Färbung erreicht ist, überschüssige Stärke hinzu, so wird die Färbung intensiver, bis ein gewisses zweites Maximum erreicht ist, ein Zeichen, dafs die durch die wässerige Jodlösung theilweise dissociirte Jodstärke mit der zugefügten Stärke wieder in Reaction tritt. Aus den auch noch auf andere beigemengte Stoffe ausgedehnten Untersuchungen ergiebt sich, dafs man nur brauchbare Resultate erhalten kann, wenn Substanzen, die viel Stärke enthalten, vorliegen und wenn man diese Substanzen vergleicht mit Stärkelösungen, deren beiderseitiger Gehalt nicht wesentlich differirt. Lösungen, die colorimetrisch verglichen werden sollen, müssen in jeder Hinsicht unter Bedingungen, die nahezu identisch sind, geprüft werden, was die Brauchbarkeit der Methode sehr beschränkt. Aus den Untersuchungen ergiebt sich ferner, dafs die sogenannte Jodstärke, wenn eine chemische Verbindung, sehr leicht dissociirbar ist durch Temperaturerhöhung, Vermehren des Wassers etc. *Tr.*

G. Rouvier. De la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz [1]). — Aus dem Verhalten des Jods gegen Stärke wird geschlossen, dafs, wenn Jod in einer zur Bildung der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ unzureichenden Quantität vorhanden ist, einerseits Jod in bestimmtem Verhältnifs gebunden, andererseits von der entstandenen Verbindung Jod gelöst wird. *Ld.*

Alfons Bujard. Zur Stärke- und Glycogenbestimmung in Fleischwaaren [2]). — Das im Pferdefleisch stets, in anderen Fleisch-

---

[1]) Compt. rend. 124, 565—566. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 47—48; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 671.

sorten zuweilen vorkommende Glycogen läfst sich besser nach dem Verfahren von Mayrhofer [1]) als nach demjenigen von Niebel-Salkowski bestimmen. Die Versuche des Verfassers ergaben, dafs der Glycogengehalt des Fleisches der gewöhnlichen Schlachtthiere in der Regel geringer ist als der des Pferdefleisches, dafs man aber nur ausnahmsweise bei hohen Zahlen aus dem Glycogengehalt auf Pferdefleisch schliefsen darf. Für Pferdefleisch fand Verfasser in der Trockensubstanz 1,74 bis 7,25 Proc. Glycogen; Kalbfleisch 0,34 Proc., Schweinefleisch 0,74 Proc. Bei Pferdefleisch, das geräuchert oder verschiedenen Theilen des Thieres entnommen war, ergaben sich 0,19 bis 4,62 Proc., Pferdefleischrothwurst zeigte 1,68 Proc., Pferdefleischleberwurst 5,34 Proc., Pferdefleischsalami 0,05 Proc.; Mailänder und Thüringer Salamidauerwurst nur Spuren, ebenso Schweinefleisch, während verschiedene Kalbfleischsorten 0,25 bis 1,44 Proc. zeigten, Ochsenfleisch 0,74 Proc., Rindfleisch 0,073 Proc. Die letzten Angaben beziehen sich ebenfalls auf den Glycogengehalt in der Trockensubstanz. *Tr.*

J. Mayrhofer. Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren [2]). — 10 bis 20 g werden mit 50 ccm 8 proc. alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit wird mit heifsem 50 proc. Alkohol verdünnt, durch ein stärkefreies Papierfilter gegossen und der gewaschene Rückstand nochmals mit 60 ccm 5 proc. wässeriger Kalilauge unter beständigem Drücken und Reiben mit einem Gummistabe auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure angesäuert, auf 100 ccm gebracht, filtrirt und die Stärke aus einem aliquoten Theile des Filtrates, durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol, gefällt, mit immer stärkerem Alkohol, zum Schlufs mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. *Bl.*

A. Classen. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd [3]). — D. R.-P. Nr. 92259. Stärke und stärkeähnliche Verbindungen, Dextrin, Gummiarten, Pectinstoffe, bezw. die sie enthaltenden Algen und Flechten werden mit Formaldehyd (oder Trioxymethylen) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, eventuell unter Druck, in Reaction gebracht, wodurch bestimmte und beständige Verbindungen entstehen. Die *„Formalinstärke“* besteht vermuthlich aus gleichen Molekülen der beiden Ingredienzien, das *Formalindextrin* aus 3 Mol. Dextrin und 2 Mol. Formaldehyd. Beide sind amorphe, in Wasser unlösliche Pulver und ertragen eine Temperatur von

[1]) Nachstehendes Referat. — [2]) Ref.: Zeitschr. Nahrungsm. 11, 41—42. — [3]) Patentbl. 18, Auszüge 394.

180° ohne Zersetzung. Durch verdünnte Säuren und Alkalien werden sie allmählich in ihre Bestandtheile gespalten. Die Formaldehydverbindungen sollen an Stelle des freien Formaldehyds als conservirende und antiseptische Mittel Verwendung finden. *O. H.*

Alexander Classen. Verfahren zur Herstellung von Estern der im Patent Nr. 92259 beschriebenen Formaldehydverbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen [1]. D. R.-P. Nr. 93111. — Die in vorstehendem Patent beschriebenen Verbindungen werden verestert (z. B. durch Schütteln mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in alkalischer Lösung); oder man läfst Formaldehyd in der angegebenen Weise auf die Ester der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen einwirken. Die Acetyl- und Benzoylderivate sind weifse, geruchlose Pulver, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und sehr beständig. Von verdünnten Säuren werden sie nur schwer angegriffen, dagegen von Alkalien verseift. Mit Jod geben sie nicht mehr die bekannten Färbungen. *O. H.*

Alexander Classen. Verfahren zur Darstellung von Jodproducten der Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit Formaldehyd [2]. D. R.-P. Nr. 94282. — Die nach dem Patent Nr. 92259 erhältlichen Verbindungen schlämmt man in Wasser auf, leitet Dampf ein und setzt eine Lösung von Jod in Jodkalium zu, worauf noch mehrere Stunden im Wasserbade schwach erwärmt wird. Die ausgeschiedenen Jodverbindungen werden mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Sämmtliche Verbindungen besitzen eine grofse Härte und lassen sich nur schwer pulverisiren; in gröfseren Stücken sind sie metallglänzend, in pulverisirtem Zustande mit Ausnahme der Stärkeverbindung gelbbraun gefärbt. Durch schweflige Säure werden sie unter Bildung von Jodwasserstoff und Zurücklassung der ursprünglichen Formaldehydverbindung entfärbt. Die Jodverbindungen sollen zu medicinischen Zwecken verwendet werden. *O. H.*

Chicago Crescent Company. Bereitung eines *Kryptomalt* genannten Malzes. Russisches Privilegium Nr. 295 vom 26. Aug. 1897 [3]. — Das Product soll zur Umwandlung von Stärke in Zucker in Bierbrauereien und Branntweinbrennereien dienen und wird aus stärkehaltigen Materialien durch Aussaat von „Kryptogamensporen“ und unter Zugabe eines indifferenten Mittels wie Sand bereitet. Als Sporenbrut kommt Maisschimmel oder Sporen von anderen Kryptogamen, auch gewöhnliche Hefe in Betracht. *O. H.*

---

[1] Patentbl. 18, Auszüge 541. — [2] Daselbst, Auszüge 750. — [3] Chemikerzeit. 21, 1051.

A. Wróblewski. Ueber die lösliche Stärke[1]). — Lösliche Stärke wird durch Jod rein blau gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Als beste Darstellungsmethode wird das Digeriren von Reisstärke mit 1 proc. Kalilauge zunächst in der Kälte, dann in der Wärme empfohlen. Die genaue Vorschrift ist im Original nachzusehen. Das schneeweifse, fast aschenfreie Präparat löst sich zu beinahe 4 Proc. in Wasser. Die Anwendung von Alkali zu dem angegebenen Zweck hat vor derjenigen von Säuren oder Diastase den Vorzug, dafs bei jenem die Spaltung auf der ersten Stufe stehen bleibt, wenigstens wenn nicht übermäfsig lange erhitzt wird. *O. H.*

Wiktor Syniewski. Ueber die lösliche Stärke[2]). — Verfasser bereitet die lösliche Stärke, indem er Kartoffelstärke mit Wasser anrührt, mit einer Lösung von Natriumhyperoxyd in Wasser vermischt und die Mischung eine Stunde lang unter zeitweiligem Umrühren in der Kälte stehen läfst. Das durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol u. s. w. gereinigte Präparat enthält nur Spuren von Asche, ist schneeweifs, amorph, geruch- und geschmacklos und nach der Formel $3\,C_6H_{10}O_5, H_2O$ oder einem Vielfachen derselben zusammengesetzt. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen enthalten 12,5 Proc. davon; von warmem Wasser wird es in jedem Verhältnifs gelöst. Das Drehungsvermögen der Lösung wächst mit der Concentration. Die Ausbeute an löslicher Stärke beträgt 90 Proc. des Ausgangsmaterials. Die fehlenden 10 Proc. sind mechanischer Verlust, da die Ueberführung der unlöslichen Kartoffelstärke in lösliche bei diesem Verfahren quantitativ erfolgt. *O. H.*

Otto Förster. Darstellung von löslicher Stärke und Stärkelösung[3]). — Zur Bereitung von *löslicher Stärke* erhitzt man 200 bis 300 ccm Wasser, dem 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 zugesetzt wurden, in einer tiefen Porcellanschale zum Sieden und läfst nach Entfernung der Flamme 20 bis 25 g mit wenig Wasser gleichmäfsig angerührter Stärke in dünnem Strahle unter Umrühren einfliefsen, das man fortsetzt, bis die Flüssigkeit gleichmäfsig und ziemlich dünnflüssig geworden ist. Nun wird unter beständigem Umrühren weiter erhitzt, bis die Lösung klar ist. Nach dem Erkalten wird sie filtrirt, mit Alkohol gefällt und damit bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Um

---

[1]) Ber. 30, 2108—2110. — [2]) Daselbst, S. 2415—2418. — [3]) Chemikerzeitung 21, 41.

das Trocknen zu beschleunigen, verdrängt man den Alkohol durch Aether und trocknet anfangs an der Luft, dann bei ganz gelinder Wärme oder besser über Schwefelsäure. Zur Darstellung von voraussichtlich haltbarer *Stärkelösung* werden 20 g Stärke auf die angegebene Weise, jedoch mit abgemessener Salzsäure von bekanntem Gehalt, in Lösung gebracht. Die genau neutralisirte und filtrirte Lösung wird mit Glycerin zu 1 Liter aufgefüllt. Sodann kann das überflüssige Wasser durch Abdampfen entfernt werden. Beide Präparate nehmen mit Jod ein tadelloses Blau an. *O. H.*

Albert Bergé. Umwandlungen der Stärke durch Schwefligsäureanhydrid und seine Lösungen [1]). — Trockene Stärke wird durch flüssiges Schwefeldioxyd unter 0° chemisch nicht verändert. Von 80° an dagegen wird das Stärkemehl durch Schwefeldioxydgas in lösliche Stärke übergeführt. Wenn man 115° nicht überschreitet, ist die Umwandlung vollständig und wird nur sehr wenig Dextrin gebildet. Bei 135 bis 140° geht die Masse vollständig in Dextrin über. Mit 2 kg Schwefligsäureanhydrid kann man 500 kg getrocknete Kartoffelstärke in Dextrin verwandeln. Mit trockenen Materialien entsteht keine Glucose. — Durch Schwefligsäurelösung wird unter 45° die Stärke, abgesehen von einer ganz schwachen Verzuckerung, nicht verändert. Bei 100° löst sich die Stärke, und ein kleiner Theil derselben geht in Zucker über. Im geschlossenen Gefäfs bei 115° mit 1 proc. Säurelösung erhält man eine gummiartige Masse, welche aus Dextrinen und etwas löslicher Stärke besteht und 5 bis 10 Proc. Glucose enthält. Die vollständige Ueberführung in Zucker findet am besten unter folgenden Bedingungen statt: 25 Thle. Stärke werden in 75 Thle. einer 3- bis 6 proc. Schwefligsäurelösung eingerührt und ungefähr eine Stunde lang (unter 6 Atm. Druck) auf 135 bis 140° erhitzt. *O. H.*

Friedrich Lippmann. Ueber die Einwirkung von Druck und Temperatur auf die Stärkeverzuckerung [2]). — Um den Zusammenhang des Temperatur- und Druckfactors bei der Stärkeverzuckerung aufzuklären und über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode Klarheit zu bekommen, hat Verfasser eine Reihe von Verzuckerungsversuchen ausgeführt. Die Verzuckerung erfolgte in einem Autoclaven von 25 Litern Inhalt; die Heizung durch eine feingelochte Bleischlange mittelst Dampf. Die comprimirten Gase (Luft, CO_2 und SO_2) wurden ebenfalls durch eine feingelochte Schlange eingeführt, so dafs die feinen Gasstrahlen gleichsam als

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 235—236 (Ausz.). — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **26**, 657—668; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 557.

Rührvorrichtung dienen konnten. Auf 1 Liter Wasser wurden 250 g reinste Kartoffelstärke verwendet, an Schwefelsäure (concentrirt) wurden 3 Proc. des Gewichtes der angewandten Stärke, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, angewandt. Die bei wechselndem Druck und Temperatur ausgeführten Versuche zeigen, dafs die Verkürzung der Verzuckerungsdauer nicht umgekehrt proportional der Druckerhöhung ist, sondern dafs mit wachsendem Druck die Verkürzung der Verzuckerungsdauer immer geringer wird, so dafs bei hohem Druck kleine Druckdifferenzen wenig ausmachen, während sie bei niederem Druck die Kochdauer bedeutend beeinflussen. Für die Stärkeverzuckerung ist ein besonders hoher Druck nicht vortheilhaft. Am raschesten erfolgt die Verzuckerung, wenn die Temperatur dem Siedepunkte der Flüssigkeit unter dem gegebenen Druck entspricht. Temperaturerhöhung ist für die Verzuckerung viel wichtiger als Druckerhöhung, jedoch sind Temperaturen von 120 bis 130° nicht zweckmäfsig. *Tr.*

Elek von Sigmond. Beiträge zur Einwirkung der Diastase auf unverkleisterte Stärke[1]). — Lintner's Verfahren ist ohne beständiges Rühren unsicher; deshalb hat der Verfasser einen selbstconstruirten Rührapparat verwendet, durch den immer klumpenfreie Lösungen und damit einheitliche Einwirkung der Diastase auf jedes Stärkemehlkörnchen erzielt wurde. Von jeder Art Stärke wurden annähernd 2 g abgewogen, um stets gleichmäfsig verdünnte Maischen zu erzielen, sodann mit 50 g Wasser und 50 ccm Malzextract versetzt. Die Lösungen kamen dann sofort in ein Wasserbad, das schon die erforderliche Temperatur (50, 55, 60 und 65° C.) besafs. Die Wirkungsdauer war immer vier Stunden. Danach wurde auf 200 ccm aufgefüllt, filtrirt, 100 ccm des Filtrats invertirt und der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt. Nach Abzug des Zuckerwerthes des Malzauszuges erhält man aus dem Rest durch Multiplication mit 0,94 die Menge der in Lösung gegangenen Stärke. Bei den untersuchten Stärkesorten von Kartoffeln, Mais, Reis, Weizen, Roggen war die Kleistertemperatur 65, 68, 72, 62 und 55° C., die Lösungstemperatur 65, 70, 83, 60 bis 65 und 55 bis 60° C., invertirt wurden bei 65° 93,06, 63,58, 25,27, 94,26 und 91,28 Proc. Stärke. Wenn man die Kartoffelstärke als normal betrachtet, so scheint ihr die Weizenstärke am nächsten zu stehen; Roggenstärke verhält sich im unverkleisterten Zustande gegen Diastase viel reactionsfähiger, wogegen Mais- und Reisstärke sich am widerstandsfähigsten zeigen.

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **14**, 412.

Das von Lintner festgestellte gleichmäfsige Verhalten der Mais- und Reisstärke lassen diese Versuche nicht erkennen, auch das Resultat Lintner's, dafs die Roggenstärke bei 60° viel weniger reactionsfähig sei, als Weizenstärke, wird durch diese Versuche nicht bestätigt, sondern vielmehr das Gegentheil nachgewiesen. *Hf.*

H. Mittelmeier. Beitrag zum Studium der Diastasewirkung auf die Stärke [1]). — Die Arbeit beschäftigt sich mit den ersten Phasen der diastatischen Hydrolyse der Stärke und beweist die Existenz einer isomeren Maltose in den Verzuckerungsproducten. Verfasser überzeugte sich zunächst, dafs Isomaltose aus Bier oder aus Stärke entgegen Lintner's Angabe durch Diastase nicht in Maltose verwandelt wird. Dann untersuchte er die Producte, welche entstehen, wenn man Stärkekleister mit Diastase bei 65° nur bis zur Verflüssigung behandelt. Schon in diesem Stadium sind *Amylo-*, *Erythro-*, *Achroodextrin* und ein *Zucker* vorhanden. Eine wässerige Lösung von primärem Erythrodextrin scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen pulverigen Niederschlag ab, der sich mit Jod nicht färbt, sich erst in Wasser von 80° wieder auflöst und dann auch die Rothfärbung wieder zeigt. Danach hätte man eine lösliche und eine unlösliche Varietät des primären Erythrodextrins zu unterscheiden. Primäres Erythrodextrin liefert bei weiterer Behandlung mit Diastase hauptsächlich Maltose und etwas Glucose. Secundäres Erythrodextrin bildet sich in den späteren Stadien der Stärkeverzuckerung und liefert bei weiterer Einwirkung der Diastase einen Zucker mit harzigem Osazon. Die „Erythrodextrintrübung“ des Bieres wird nicht durch Alkoholfällung hervorgebracht, sondern wahrscheinlich durch Uebergang des Erythrodextrins in die unlösliche Modification. Auch von dem Achroodextrin ist eine primäre Verbindung, welche Maltose, und eine secundäre, welche einen isomeren Zucker liefert, zu unterscheiden. Der letztere Zucker, von dem Verfasser *Metamaltose* genannt, giebt ein gelatinöses, nach dem Trocknen bei 145 bis 148° schmelzendes Osazon. Bezüglich der Hydrolyse der Stärke wird folgende Hypothese aufgestellt: Die Stärke spaltet sich zunächst in zwei chemisch verschiedene Moleküle von Amylodextrin. Beide geben im weiteren Verlauf verschiedene Producte und mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Während das eine nur bis zu Erythrodextrin gelangt ist, hat das andere alle Phasen bis zum Zucker durchlaufen. *O. H.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 773—776. (Auszug aus d. Mittheil. d. österr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei, S. 7.)

C. J. Lintner. Zur Chemie der Stärke [1]). — Zur Beseitigung von Mifsverständnissen seiner mit Düll gemeinsam veröffentlichten Untersuchungen über die Abbauproducte der Stärke [2]) und zur Widerlegung von Widersprüchen gegen dieselben führt Verfasser Folgendes aus. Unter *Dextrinen* sollen nur die *hydrolytischen Spaltungsproducte der Stärke* mit höherem Molekulargewicht als dem der Maltose verstanden werden. Die Reversionsproducte Wohl's [3]) fallen nicht unter diese Definition. Die allgemeine Formel der Dextrine ist $(C_6H_{12}O_6)_x-H_2O_{x-1}$; das nie fehlende Reductionsvermögen ist um so gröfser, je kleiner x, das aber gröfser als 2 sein mufs. Von den Dextrinen sind auszuschliefsen die im Pflanzenreich verbreiteten löslichen Gummiarten, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und in alkalischer Lösung durch Kupferhydroxyd gefällt werden, ferner die von Zulkowsky [4]) durch Erhitzen der Stärke mit Glycerin erhaltenen Spaltungsproducte. Das geeignetste Mittel zur Trennung der einzelnen Dextrine ist immer noch wässeriger Alkohol. Molekulargewichtsbestimmung, Drehungsvermögen, Reduction, Jodreaction und Osazonprobe dienen zur Diagnose. Erst wenn sich bei mehreren Fractionen, welche in starker Verdünnung und mit Alkohol verschiedener Concentration erhalten werden, Uebereinstimmung in diesen Eigenschaften und in der chemischen Zusammensetzung zeigt, kann man das Product als „rein" ansprechen. — Das *Amylodextrin* von Lintner und Düll darf mit der gleichbenannten, aber der Stärke ferner stehenden Verbindung Nägeli's [5]) nicht verwechselt werden. Da aber eine Wasseraufnahme bei der Bildung des Lintner'schen Amylodextrins [6]) wohl nicht stattfindet, indem es weder mit Fehling'scher Lösung, noch mit Phenylhydrazin reagirt, durch Barytwasser nicht gelb gefärbt, dagegen aus verdünnter Lösung quantitativ ausgefällt wird, es sich von der Stärkesubstanz somit nur durch seine Löslichkeit in Wasser und seine Unfähigkeit, einen Kleister zu bilden, unterscheidet, giebt der Verfasser selbst den Namen Amylodextrin für seine Verbindung nunmehr auf und hält es für passender, sie als lösliche Stärke oder Amidulin zu bezeichnen. — Gegenüber A. Meyer und Musculus [7]), welche die *Erythrodextrine* für Gemenge von löslicher Stärke mit Achroodextrin erklären, wird die selbständige Existenz der genannten Dextrine aufrecht erhalten. Arthur Meyer's Amylodextrin,

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 737—738; 752—754. — [2]) JB. f. 1893, S. 891; Ber. 28, 1522. — [3]) JB. f. 1890, S. 2143. — [4]) JB. f. 1888, S. 2322; f. 1890, S. 2151. — [5]) JB. f. 1874, S. 878. — [6]) Vergl. auch Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895. — [7]) Ber. 13, 2239.

welches eine rothbraune Jodreaction giebt, ist ebenso wie Nägeli's Amylodextrin, Musculus' krystallisirte Stärke und Mittelmeier's [1]) primäres Erythrodextrin mit Lintner's Erythrodextrin II_{α} im Wesentlichen identisch. Henderson [2]) erhielt anscheinend dieselbe Verbindung auch mittelst Diastase. — *Achroodextrine* sind mit Sicherheit zwei bekannt. Achroodextrin I von Lintner und Düll wurde vorher schon von A. Meyer [3]) erhalten; Achroodextrin II erhielt später auch Ost [4]). Ueber das von Prior [5]) aufgefundene dritte Achroodextrin fehlen noch nähere Angaben, und die Maltodextrine α und β von Ling und Baker [6]) scheinen nicht reine Producte gewesen zu sein. — Das Vorkommen von *Isomaltose* unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke ist von Brown und Morris [7]), von Ost [8]) und Ulrich [9]), sowie von Prior bestritten worden. Nach des Verfassers Ansicht haben die vier erstgenannten Autoren die Fractionirung nicht weit genug getrieben. Als neuer Beleg für das Vorkommen von Isomaltose unter den Spaltungsproducten der Stärke wird angeführt, dafs man aus den Umwandlungsproducten mit Oxalsäure Maltose nicht isoliren kann, obwohl sie unzweifelhaft einen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthalten. Für die älteren Angaben, wonach bei der Einwirkung von Säure auf Stärkemehl Maltose entstehen soll, lassen sich in der Literatur keine experimentellen Belege auffinden [10]). Wahrscheinlich beziehen sich dieselben auf Isomaltose. Unter dieser Voraussetzung verschwindet auch der Widerspruch, der sich bei Sieben's [10]) Bestimmung der vermeintlichen Maltose im Stärkezucker durch Vergährung einerseits, durch Reduction andererseits herausstellte. Das sogenannte Maltodextrin, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches Ling und Baker bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke erhielten, hält Verfasser ebenfalls für Isomaltose. Von dieser aber gebe es eine vergährbare und eine unvergährbare Modification, aufser der gleichfalls unvergährbaren synthetischen Isomaltose [11]). *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Experimentelle Methoden, welche bei der Untersuchung der Producte der Hydrolyse von Stärke durch Diastase angewandt wurden [12]). — Diese ausführliche Abhandlung ist als Einleitung zu

[1]) Wochenschr. Brauerei 12, 480. — [2]) Dissertation, München 1897. — [3]) Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895. — [4]) Chemikerzeit. 19, 1501. — [5]) Forschungsber. über Lebensm. 3, 322. — [6]) Dieser JB., S. 1528. — [7]) Chem. Soc. J. 67, 768. — [8]) Chemikerzeit. 19, 1501. — [9]) Daselbst, S. 1523. — [10]) Vgl. Sieben, JB. f. 1884, S. 1670. — [11]) E. Fischer, Ber. 28, 3024. — [12]) Chem. Soc. J. 71, 72—108.

einer Reihe von Mittheilungen über die Hydrolyse der Stärke bestimmt. Indem wegen aller Details auf das Original verwiesen wird, kann hier nur eine gedrängte Inhaltsübersicht derselben gegeben werden. I. *Bestimmung des Trockengehaltes aus dem specifischen Gewicht der Lösung.* Derselbe wurde früher von Brown und Heron [1]) derart berechnet, daſs die Differenz zwischen dem specifischen Gewicht der Lösung bei 15,5° (auf Wasser = 1000 bezogen) und 1000 durch die Constante 3,86 getheilt wurde. Der Quotient giebt die Concentration an, d. h. Gramm Substanz in 100 ccm Lösung. Wenn auch dieser Divisor nicht als völlig genau betrachtet werden kann, so werden die analytischen Resultate, soweit sie Procentgehalte der Gemenge an verschiedenen Kohlenhydraten angeben, davon doch nicht beeinfluſst, weil die bei der Analyse benutzten Drehungs- und Reductionsvermögen der einzelnen Verbindungen unter Anwendung des nämlichen Divisors hergeleitet wurden. Ost's [2]) Einwendungen gegen die von den Verfassern formulirten Beziehungen zwischen Rotation und Reduction beruhen daher auf einem Miſsverständniſs. Für die genaue Bestimmung der Trockensubstanz haben die Verfasser nunmehr den von Lobry de Bruyn und van Leent [3]) angegebenen Apparat benutzt. Mittelst dieser Methode wurden bei verschiedenen Concentrationen die specifischen Gewichte der Lösungen von Maltose, Dextrose, Lävulose, löslicher Stärke und den gemischten Producten der Stärkehydrolyse ermittelt und zur Ableitung der „Divisoren" für die vorkommenden Fälle verwendet. Die Resultate sind in Form von Tabellen, Curven und Gleichungen mitgetheilt; nur die letzteren können hier Platz finden. Für wasserfreie *Maltose* ist $D = 3{,}9435 - 0{,}00044\,(G - 1000) - 0{,}000001\,(G - 1000)^2$, worin D den gesuchten Divisor und G das specifische Gewicht der Lösung bei 15,5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, bedeutet. Die mit den Divisoren erhaltenen Quotienten geben streng genommen nicht wahre Gramm in 100 ccm an, sondern das in der Luft gefundene Gewicht der Substanz, welches in einem Volumen der Lösung enthalten ist, das dem Volumen von 100 g Wasser bei 15,5° gleichkommt. Wo groſse Genauigkeit verlangt wird, wie bei der Bestimmung des Drehungsvermögens, sind die Resultate mit 0,99802 zu multipliciren. Aus den Gleichungen für D ist ersichtlich, daſs die erste Gewichtseinheit der gelösten Kohlehydrate gröſsere Erhöhung des specifischen Gewichtes be-

---

[1]) JB. f. 1879, S. 838. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1501. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 218.

wirkt, als die späteren; beim Verdünnen der Lösungen findet also immer Contraction statt. Für wasserfreie *Dextrose* ist $D = 3{,}848 - 0{,}00028\ (G - 1000) - 0{,}0000028\ (G - 1000)^2$. Bei löslicher Stärke wurde der Divisor zwischen 3,998 und 4,023 gefunden. Für die gemischten Producte der Stärkehydrolyse wurden die specifischen Gewichte und Trockengehalte der Lösungen in drei verschiedenen Umwandlungsstadien bestimmt. Für *hohe* Umwandlung, d. h. bald unterbrochene mit dem Drehungsvermögen des Products $[\alpha]_D = + 188{,}6^0$, ist $D = 4{,}032 - 0{,}0006\ (G - 1000)$. Für *mittlere* Umwandlung mit $[\alpha]_D = 173{,}9^0$ ergab sich $D = 4{,}012 - 0{,}00044\ (G - 1000) - 0{,}000001\ (G - 1000)^2$ und für *niedrige*, d. h. fast zu Ende geführte Umwandlung mit $[\alpha]_D = 149{,}7^0$ war $D = 3{,}9742 - 0{,}000403\ (G - 1000) - 0{,}0000014\ (G - 1000)^2$. Für gleiche Concentrationen der Stärkeumwandlungsproducte wächst der Divisor mit dem Rotationsvermögen der Lösung und fällt mit steigendem Reductionsvermögen, oder der Divisor verändert sich umgekehrt wie der scheinbare Maltosegehalt. Letzteren kann man aus der Reduction (unter Benutzung eines vorläufigen Divisors) bestimmen. Nach einer im Original nachzusehenden Berechnung wurden die Divisoren für verschiedene Maltosegehalte ermittelt. Die Divisoren nehmen bei gleichem Gehalt an Maltose mit zunehmender Dichte ab und fallen bei gleicher Dichte mit wachsendem Maltosegehalt. In nachstehendem Auszuge der Divisorentabelle bedeutet R das Reductionsvermögen, auf Maltose $= 100$ bezogen.

G	1010	1020	1030	1040
$R = 10$ . . .	4,033	4,027	4,020	4,013
$R = 50$ . . .	3,994	3,991	3,987	3,985
$R = 100$ . . .	3,939	3,934	3,929	3,924.

II. *Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens.* In die Angaben des specifischen Drehungsvermögens hat sich eine grofse Verwirrung dadurch eingeschlichen, dafs für $[\alpha]_j$ zwei verschiedene Strahlen benutzt werden. Das jaune moyen von Biot ist ein Strahl, dessen Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke um 24° gedreht wird; seine Wellenlänge berechnet sich aus der Boltzmann'schen Dispersionsformel zu $\lambda = 0{,}0005608$ mm; sie ist in der That das arithmetische Mittel zwischen den Wellenlängen der äufsersten gelben Strahlen. Montgolfier[1]) benutzte zuerst als jaune moyen einen Strahl, der um 24,5° gedreht wird (das arithmethische Mittel der Drehung der

[1]) In der JB. f. 1874, S. 165 angegebenen Abhandlung.

Fraunhofer'schen Linien *D* und *E*) und Landolt adoptirte denselben in seinem Lehrbuche [1]). Die Wellenlänge dieses Strahles, der in keinem bestehenden Instrument Verwendung findet, ist 0,0005553; er ist keineswegs mittleres Gelb, sondern liegt dem Grün näher. Die Rotationen nach Landolt's α_j verhalten sich zu denen Biot's bei Substanzen von gleicher Rotationsdispersion wie der Quarz wie 24,5 : 24. Für Quarz und Rohrzucker ist das Verhältnifs von $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ (Biot) 1 : 1,1075 und zu $[\alpha]_j$ (Montgolfier) 1 : 1,130. Dextrose, Maltose und andere Producte der Stärkeumwandlung haben eine höhere Rotationsdispersion; bei ihnen ist $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ (Biot) = 1 : 1,111 und zu $[\alpha]_j$ (Montgolfier) 1 : 1,134. — III. *Bestimmung des Reductionsvermögens.* Die Verfasser beschreiben genau die Art, wie sie die Fehling'sche Lösung bereiten und anwenden. Das Reductionsvermögen der Maltose fanden sie im Mittel zu 62,24 Proc. von dem der Glucose; jedoch nimmt dasselbe mit steigender Menge des reducirten Kupferoxyds etwas ab, worüber eine bei den ferneren Analysen benutzte Tabelle mitgetheilt wird. *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Specifische Drehung von Maltose und von löslicher Stärke [2]). — Das Drehungsvermögen der *Maltose* wurde in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration bei 15,5° bestimmt. Im Gegensatz zu den Angaben Meifsl's [3]) und in Uebereinstimmung mit Ost [4]) fanden die Verfasser dasselbe bei Concentrationen zwischen 2 und 20 Proc. constant. Darüber hinaus nimmt das Drehungsvermögen mit wachsender Concentration langsam ab. Der Mittelwerth für Concentrationen bis zu 20 Proc. beträgt $[\alpha]_D^{15,5^0} = 137,93^0$. Ost fand $[\alpha]_D^{20^0} = 137,04^0$, was nach Meifsl's Formel bezüglich der Temperatur umgerechnet $[\alpha]_D^{15,5^0} = 137,46^0$ ergiebt. Die noch verbleibende kleine Differenz erklären die Verfasser dadurch, dafs Ost's krystallisirte Maltose etwas hygroskopisches Wasser enthalten habe. — Die *lösliche Stärke* wurde nach Lintner durch Behandlung von Stärkemehl mit kalter verdünnter Salzsäure dargestellt; ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = + 202,0^0$ bei 15,5°. *O. H.*

Horace T. Brown, G. Harris Morris und J. H. Millar. Die Beziehung zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und dem Reductionsvermögen für Kupferoxyd bei den Producten der

---

[1]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879; 2. Aufl. 1898, S. 375. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 109—114. — [3]) JB. f. 1882, S. 1124. — [4]) Dieser JB., S. 1474.

diastatischen Hydrolyse der Stärke[1]). — Dafs Reductionsvermögen und specifisches Drehungsvermögen der Stärkeumwandlungsproducte in einer bestimmten Beziehung zu einander stehen, folgt schon aus den älteren Untersuchungen von O'Sullivan[2]), sowie Brown und Heron[3]) und wurde auch nach der Entdeckung von Zwischenproducten[4]) zwischen der löslichen Stärke und dem letzten Dextrin bestätigt gefunden. Gegenüber den Einwendungen von C. J. Lintner[5]) und Ost[6]) betonen die Verfasser, dafs es sich hier um ein empirisch gefundenes Gesetz handele, das keinerlei Voraussetzungen über die sonstigen Eigenschaften der Stärkeproducte enthalte. Es gilt nicht nur für das Gemisch der Umwandlungsproducte in verschiedenen Stadien der Hydrolyse, sondern auch für beliebige, durch Fällung mit Alkohol daraus abgeschiedene Fractionen und erlaubt die eine Eigenschaft mit Sicherheit zu berechnen, wenn die andere gegeben ist. Zum Beweise werden die Untersuchungsergebnisse von 70, theils ungetrennten, theils durch fractionirte Fällung abgeschiedenen Stärkeumwandlungsproducten mitgetheilt. Trägt man die Rotationsgrade derselben als Ordinaten und die Kupferreductionszahlen als Abscissen in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, *so liegen die Versuchszahlen auf einer geraden Linie, welche die Coordinatenschnittpunkte verbindet, die den optischen und reducirenden Eigenschaften der löslichen Stärke und der Maltose entsprechen.* Lösliche Stärke hat das Reductionsvermögen $R = 0$ und die specifische Drehung $[\alpha]_D = 202,0^0$, Maltose das Reductionsvermögen $R = 100$ und die Drehung $[\alpha]_D = 138,0^0$. Die Gleichung der Geraden ist daher

$$[\alpha]_D = 202 - \frac{202 - 138}{100} R = 202 - 0,64\ R.$$

Die Differenzen zwischen den nach dieser Formel berechneten und den beobachteten Werthen sind sehr gering. Auch die von Lintner und Düll[7]), sowie von Ost mitgetheilten Versuchsergebnisse stehen bei richtiger Interpretation mit dem Gesetze in Einklang. Das Relationsgesetz enthält nach der Ansicht der Verfasser den Schlüssel zu der Frage nach der Umwandlung der Stärke durch Diastase. Dagegen kann es nicht, wie Rolfe und Defren[8]) versuchten, auf die Hydrolyse durch Säuren ausgedehnt werden wegen der gleichzeitigen Bildung von Glucose neben Maltose. *O. H.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 115—123. — [2]) JB. f. 1876, S. 838; f. 1879, S. 845. — [3]) JB. f. 1879, S. 838. — [4]) JB. f. 1885, S. 1757; Chem. Centr. 66, II, 438. — [5]) Chem. Centr. 66, II, 439. — [6]) Daselbst, S. 593. — [7]) Ber. 26, 2533; 28, 1522. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 869.

Horace T. Brown, H. Harris Moris und J. H. Millar. Das specifische Gewicht der Lösungen und das Kupferreductionsvermögen von Dextrose, Lävulose und Invertzucker[1]. — Nach den oben angegebenen Methoden wurden die specifischen Gewichte der Lösungen genannter Zuckerarten bestimmt und für die „Divisoren" folgende weitere Gleichungen berechnet: für *Lävulose* $D = 3{,}946 - 0{,}00068\ (G - 1000) - 0{,}0000007\ (G - 1000)^2$, für *Invertzucker* $D = 3{,}897 - 0{,}00025\ (G - 1000) - 0{,}0000004\ (G - 1000)^2$. Auch hier nehmen die Divisoren mit steigender Concentration ab. Dieselben sind für Glucose und Lävulose bei gleichem specifischem Gewicht verschieden. Die Divisoren für Invertzucker wurden aus denen der beiden Hexosen berechnet, was theoretisch zwar nicht ganz richtig ist, nach experimenteller Prüfung aber keinen merklichen Fehler verursacht. Wenn man die Reductionswirkung der Dextrose $K = 100$ setzt für den Fall, dafs 1 g Zucker 2,205 g Kupferoxyd reducirt, so ist unter den von den Verfassern eingehaltenen Versuchsbedingungen für Dextrose $K = 105{,}4$ bis 117,4, für Lävulose $K = 100{,}5$ bis 107,9, für Invertzucker $K = 102{,}8$ bis 111,9. Die höheren Zahlen werden erhalten, wenn nur wenig, und die niedrigen, wenn fast das ganze Kupfer ausgefällt wird. Im ersteren Falle ist das Verhältnifs der Reductionsvermögen von Dextrose zu Lävulose zu Invertzucker wie 100 : 89,6 : 94,7, im zweiten Falle wie 100 : 94,1 : 97,1. *O. H.*

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Wirkung von Diastase auf Stärke. III. Mittheilung[2]. — Wenn man Maltose mit Fehling'scher Lösung unter den von Wein angegebenen Bedingungen erwärmt, so reducirt 1 g wasserfreier Maltose 1,079 g Kupfer, was nach Wein's Tafel 95,5 Proc. entspricht. Diese Tabelle giebt daher, wie auch Brown, Morris und Millar fanden, ein um 4,5 Proc. zu niedriges Resultat. Durch begrenzte Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister bei 70° wurden neben Maltose folgende zwei in verdünntem Alkohol lösliche Producte erhalten: 1. *α-Maltodextrin*, $C_{36}H_{62}O_{31}$, identisch mit dem Maltodextrin von Brown und Morris, amorphes, weifses Pulver, wenig löslich in siedendem 85 proc., leicht löslich in siedendem 80 proc. Alkohol. $[\alpha]_D = + 180^0$; $R = 32{,}8$. 2. *β-Maltodextrin*, $C_{24}H_{42}O_{21}$, identisch mit Prior's Achroodextrin III, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 171{,}6^0$ und das Reductionsvermögen $R = 43{,}0$; es löst sich leichter in starkem Alkohol als das α-Maltodextrin. Durch

---

[1] Chem. Soc. J. 71, 275—284. — [2] Daselbst, S. 508—522. Frühere Mittheilungen daselbst 67, 702 und 739.

weitere Diastasewirkung werden beide Maltodextrine in Maltose übergeführt. — Aus dem Gährungsrückstande des von Lintner als Isomaltose bezeichneten Gemenges wurde eine unvergährbare *Verbindung* $C_{12}H_{22}O_{11}$ isolirt. Diese ist isomer mit Maltose, hat aber die Eigenschaften eines Maltodextrins. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 156$, Reductionsvermögen $R = 62{,}5$. Näheres über diese Verbindung soll später mitgetheilt werden. *O. H.*

P. Petit. Sur les hydrates de carbone restant dans la bière[1]. — Das drei Monate bei niederer Temperatur aufbewahrte Bier enthielt ungefähr die Hälfte seines Extractes an Dextrin. Dieses Dextrin enthält 3,63 Proc. Pentosen, die aus dem Malz stammen; es wird durch dreistündige Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht vollständig in Glycose verwandelt, man erhält dann zwei Osazone, ein Beweis, dafs aufser der Glycose auch noch andere Zuckerarten entstanden sind. Bei der Invertirung mit Säuren verhält sich das aus dem Bier gewonnene Dextrin anders, als das gewöhnliche Dextrin, es verhält sich dabei ähnlich der Melitriose. *Ld.*

P. Petit. Producte der Verzuckerung der Stärke durch Diastase[2]. — Verfasser theilt vorläufig einige noch unvollständige Versuche über die Einwirkung von Diastase auf Stärke mit. Als Stärkekleister bei 70° mit 1 Proc. gefällter Diastase behandelt wurde, konnte aus dem Reactionsproduct ein *Dextrin D* von der wahrscheinlichen Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ isolirt werden. Es ist ein weifser, nicht hygroskopischer Körper von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +176{,}4^0$ und dem Reductionsvermögen $R = 14{,}93$ (Einheit nicht angegeben); es giebt kein Osazon. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure liefert es zunächst *Glucose* und eine *Biose*; letztere giebt ein bei 180 bis 181° schmelzendes, in mikroskopischen Nädelchen krystallisirendes Osazon. Bei weiterer Behandlung mit Salzsäure geht die Biose ebenfalls in Glucose über. Wenn das Dextrin *D* bei 50 bis 55° abermals eine Stunde lang mit 1 Proc. Diastase behandelt wird, so entsteht eine Verbindung *A* von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$. Sie ist unlöslich in Alkohol und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +157{,}7^0$, sowie das Reductionsvermögen $R = 17{,}8$. Aufserdem entsteht eine in Alkohol lösliche *Biose B* mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +127^0$ und dem Reductionsvermögen $R = 82{,}6$; ihr Osazon ist in heifsem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten aus. Von der Verbindung *B* bildet sich doppelt so viel als von *A*, was zu der Gleichung

---

[1]) Compt. rend. **124**, 510—511. — [2]) Daselbst **125**, 355—357.

führt $4\,(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\,H_2O = (C_6H_{10}O_5)_4 + 4\,C_{12}H_{22}O_{11}$. Verfasser glaubt durch seine Versuche bewiesen zu haben, dafs bei der Wirkung der Diastase aus dem einfacheren Dextrin *D* die höher molekulare Verbindung *A* entstanden sei. *O. H.*

Robert A. Young. Fällung von Kohlehydraten durch Neutralsalze [1]). — Krystallinische Kohlehydrate werden durch Sättigung ihrer Lösungen mit Neutralsalzen nicht niedergeschlagen. Glycogen wird vollständig gefällt, wenn man seine Lösung mit Magnesiumsulfat, Natrium-Magnesiumsulfat, oder Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur, oder mit Natriumsulfat bei 33° sättigt. Erythrodextrin wird durch solche Salze nicht gefällt und kann dadurch leicht von Glycogen unterschieden werden. Handelsdextrin giebt mit Ammoniumsulfat einen reichlichen Niederschlag, der zum Theil aus löslicher Stärke, zum Theil aus einem oder mehreren intermediären Dextrinen besteht. Achroodextrin wird von Ammoniumsulfat theilweise und Inulin theilweise von Magnesiumsulfat gefällt. Die löslichen Jodverbindungen der Kohlehydrate einschliefslich derjenigen des Erythrodextrins werden durch Sättigung mit Salzen gefällt, oft schneller als die Kohlehydrate selbst. *O. H.*

F. H. Storer. Beobachtungen über einige der chemischen Substanzen in den Stämmen der Bäume [2]). — Analysen des Verfassers ergaben, dafs die Menge der in den Baumstämmen aufgespeicherten Stärke nicht so grofs ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dafs die Pentosane ein Reservematerial der Baumstämme bilden. Die Menge der Pentosane wurde durch Destillation des Holzes mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06, durch Fällen und Wägen des Furfurols als Phenylhydrazinverbindung bestimmt. Bei der grauen Birke (Betula populifolia nach Aiton) wurde an Pentosanen in Procenten gefunden:

	Inneres Holz	Aeufseres Holz	Rinde
Im Mai	39,23	36,10	30,82
Im Juli	30,52	34,67	21,07
Im October	29,83	29,97	22,67

An Stärke, die nach Verzuckerung mit Diastase als Zucker bestimmt wurde, wurde in dem bei 100° getrockneten Holze desselben Baumes in Procenten gefunden:

[1]) Chem. Soc. J. 72, I, 235—236 (Ausz.). — [2]) Bulletin of the Bussey Institution 2, 386, 408; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 902—903.

	Inneres Holz	Aeufseres Holz	Rinde
Im Mai	4,93	5,42	7,67
Im Juli	3,83	3,87	7,52
Im October	3,75	3,51	4,24

Bemerkenswerth ist, dafs in der Rinde Stärke in höherem Grade als im Holze selbst angehäuft ist. — Bei der Bestimmung der Pentosane durch Erwärmen mit 2,5 proc. und verdünnterer Salzsäure und Bestimmung des Zuckers nach Allihn wurden, je verdünnter die Salzsäure war, um so weniger Pentosane gefunden. Der Rückstand gab dann bei der Destillation mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 noch reichlich Furfurol, so dafs also durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure die Pentosane nicht völlig zersetzt waren. — An Holzgummi wurden nach Loew's Methode im Holz 13 bis 14 Proc., in der Rinde 6,8 Proc. gefunden, an Cellulose, Rohfaser nach der Weende-Methode im Holz 52,5 bis 55,2 Proc., doch enthält diese Rohfaser noch Pentosane. Auch die nach der Methode Lange bestimmte „Cellulose", wobei ähnliche Werthe wie nach der Weende-Methode erhalten wurden, lieferte noch bei der Destillation mit Salzsäure reichliche Mengen Furfurol. *Rh.*

Komers und Stift. Bestimmung der Pentosane und des Stickstoffs in Zuckerfabriksproducten [1]). — Verfasser prüfen in einer sehr eingehenden Untersuchung den Pentosangehalt der von fünf Zuckerfabriken regelmäfsig übersandten Betriebsproducte mittelst der immer gute Resultate gebenden Phloroglucinmethode. In frischen Schnitten fanden sich 1,10 bis 1,65 Proc., in Melassen 0,42 bis 0,65 Proc., in den Zwischenproducten war der Gehalt so gering, dafs offenbar der weitaus gröfste Theil der anfänglich vorhandenen Pentosane schon bei der Saftreinigung zur Abscheidung gelangt sein mufste. Parallel zu diesen Bestimmungen wurden Bestimmungen des Gesammtstickstoffs, Eiweifsstickstoffs und Ammoniakstickstoffs vorgenommen. *Bl.*

B. Tollens. Ueber die in den Pflanzenstoffen und besonders den Futtermitteln enthaltenen Pentosane, ihre Bestimmungsmethoden und Eigenschaften [2]). — Die Abhandlung enthält einen zusammenfassenden Bericht über die von dem Verfasser und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen [3]). Die Pentosane haben

[1]) Oesterr. Zeitschr. Rübenzuckerind. 26, 627. — [2]) Biederm. Centr. 26, 26—28 (Auszug aus J. f. Landw. 24, 171—194). — [3]) JB. f. 1888, S. 2309; f. 1889, S. 2052, 2066; f. 1890, S. 2137; Ber. 24, 3577.

die empirische Formel $C_5H_8O_4$ und sind in Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren gehen sie in die löslichen Pentosen $C_5H_{10}O_5$ über. Zur qualitativen Entdeckung der Pentosane und Pentosen dient die Rothfärbung mit Phloroglucin resp. die Absorptionsstreifen der rothen Lösungen. Zur quantitativen Bestimmung führt man die Pentosen oder Pentosane durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 in Furfurol über. Das gefundene Furfurol wird mit dem empirischen Factor 1,84 multiplicirt, um das Pentosan zu erhalten. Das Furfurol wird in Form seines Phenylhydrazons oder seines Phloroglucids [1]) gewogen. Die verschiedenen Strohsorten enthalten etwa 25 Proc. Pentosan, Wiesenheu 18, Kleeheu 10, Maiskolben 34, Biertreber 29, Buchenholz 23 bis 33, Fichtenholz 9 Proc. Furfurol entsteht aber auch aus Oxycellulose, sowie aus den Oxydationsproducten von Rohrzucker, Stärke und Milchzucker mit Chromsäure [2]). Letztere Stoffe lassen sich von Pentosan dadurch unterscheiden, dafs sie mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung geben. Pentosane entstehen in manchen Fällen in Folge krankhafter Reizzustände aus Cellulose oder Stärke, z. B. bei dem Gummiflufs der Kirschbäume. Die Pentosane sind Producte des regressiven Stoffwechsels [3]). Mit dem Alter nimmt ihre Menge in den Pflanzen zu. Es werden durchschnittlich 60 Proc. der gefütterten Pentosane verdaut [4]); die Verdauungsproducte, die Pentosen, werden im Thierkörper fast völlig verbrannt. Die Hippursäurebildung scheint an die Gegenwart von Pentosanen im Futter gebunden zu sein. Nach den Untersuchungen von Pfeiffer nimmt der Gehalt der Pflanze an Rohfaser und an Pentosan gleichlaufend zu, und es ist wahrscheinlich, dafs die Pentosane mit der Cellulose nicht gemengt, sondern chemisch verbunden sind. *O. H.*

H. von Feilitzen und B. Tollens. Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder Furfurol gebenden Stoffen und an anderen Kohlehydraten [5]). — Obwohl nachgewiesen ist, dafs aufser den Pentosanen und Pentosen auch andere Stoffe, z. B. Oxycellulose, bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol geben, so behalten die Verfasser den Namen „Pentosane" für die Furfurol erzeugenden Pflanzenstoffe vorläufig bei. Es wurden eine Anzahl von Torfproben, sowie einige an der Torfbildung betheiligte Pflanzen auf Pentosane untersucht. *Calluna vulgaris* enthält (auf aschen-

---

[1]) Councler, Chemikerzeit. 1894, S. 966. — [2]) JB. f. 1893, S. 885. — [3]) De Chalmot, Ber. 27, 2722. — [4]) Stone, Ber. 25, 563. — [5]) Ber. 30, 2571—2576.

freie Trockensubstanz bezogen) 15,36 Proc., *Sphagnum cuspidatum* 14,7 Proc. und *gereinigte Torfstreu* 11,41 Proc. Pentosan. Mit zunehmender Tiefe und steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt der Pentosangehalt der Torfmoore ab; die gefundenen Grenzzahlen sind 12,75 und 2,65 Proc. An Cellulose, nach der Kalischmelzmethode bestimmt, wurden in Sphagnum 21,11 Proc., in Torf aus geringer Tiefe 15,2 Proc. und in solchem aus gröfserer Tiefe 6,87 Proc. gefunden. Zur Untersuchung auf hydrolysirbare Kohlehydrate wurden die Materialien mit 1 proc. Schwefelsäure auf 130 bis 135° erhitzt. Der aus Sphagnum erhaltene Syrup lieferte 6,12 Proc. Schleimsäure, entsprechend 8 Proc. *Galactose*; aufserdem so viel Furfurol, als 19,3 Proc. *Pentosen* entspricht. In den Producten der Hydrolyse des Torfes wurden *Mannose*, *Galactose*, *Lävulose* und *Pentosen* nachgewiesen. Der ungelöste Rückstand wurde mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen und lieferte dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, wodurch die Gegenwart von *Cellulose* im Torf wenigstens höchst wahrscheinlich wird. *O. H.*

H. Suringar und B. Tollens. Ueber den Gehalt der Baumwolle an Pentosan[1]). — Reine Bruns'sche Charpiewatte wurde acht Stunden lang mit 4 proc. Schwefelsäure gekocht und die in Lösung gegangenen Substanzen nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat untersucht. Der durch Eindampfen und mehrmaliges Aufnehmen in Alkohol gereinigte syrupartige Rückstand gab mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung und keine Spectralreaction, und mit Resorcin und Salzsäure keine Lävulosereaction. Nach der Destillation mit Salzsäure war nur sehr wenig Furfurol nachweisbar. Jedenfalls enthält die Watte nur minimale Mengen *Pentosan* oder *Holzgummi*; dagegen deutet das Verhalten des Reactionsproductes sowie die Polarisation die Bildung von Dextrose an. *Sd.*

Jean Effront. Ueber ein neues Kohlehydrat, das Carubin[2]). — Die Samen des Johannisbrotes (Früchte von Ceratonia siliqua) enthalten 11,4 Proc. Wasser, 18,9 Proc. Stickstoffverbindungen, 62 Proc. Kohlehydrate und 2,3 Proc. Fett. Das Kohlehydrat des Eiweifskörpers bildet eine homogene, hornartige Masse, die sich mit Jod nicht färbt. Durch Auskochen der isolirten Eiweifskörper mit Wasser erhält man einen dicken Syrup, woraus mit Alkohol oder Barytwasser das *Carubin* $C_6H_{10}O_5$ in langen Fasern ausgefällt wird. Nach dem Trocknen bei 100° ist es weifs,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 4 u. 5. — [2]) Compt. rend. 125, 38—40.

schwammig, sehr zerreiblich; mit Wasser oder Sodalösung wird es gelatinös; 3 bis 4 g davon geben mit 1 Liter Wasser einen dicken Syrup. In kalter verdünnter Salzsäure gelöst, besitzt das Carubin kein optisches Drehungsvermögen und reducirt nicht die Fehling'sche Lösung. Mit Salpetersäure giebt es keine Schleimsäure; beim Kochen mit Salzsäure giebt es Lävulinsäure und nur Spuren von Furfurol. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht es in einen rechtsdrehenden Zucker über. Das Carubin kommt auch im Roggen und in der Gerste vor. *O. H.*

Jean Effront. Ueber ein neues hydrolytisches Enzym, die Carubinase [1]). — Beim Keimen der Samen von Ceratonia siliqua soll sich ein specifisches Ferment, die *Carubinase*, bilden, welche das Carubin in löslichen Zucker überführt. Das Temperaturoptimum für das Enzym ist zwischen 45 und 50°; bei 80° wird es zerstört. In neutraler Lösung wirkt es sehr schwach; durch Zusatz von 0,01 bis 0,03 g Ameisensäure auf 100 g Flüssigkeit wird die Wirkung begünstigt. Der durch das Enzym hervorgebrachte Zucker ist stark rechtsdrehend, aber nicht reducirend. Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren geht er in reducirenden Zucker, *Carubinose*, über. *O. H.*

Jean Effront. Ueber die Carubinose [2]). — Der Zucker, welcher durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Carubin entsteht, reducirt Fehling'sche Lösung ungefähr ebenso stark wie die Dextrose; aber er unterscheidet sich von dieser durch sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 24^{\circ}$. Die *Carubinose* $C_6H_{12}O_6$ ist syrupförmig, in Wasser und Alkohol löslich und gährt sehr leicht mit Bierhefe. Das durch unvollständige Verzuckerung erhaltene Product liefert nach der Vergährung einen schwach reducirenden Rückstand von mehr als doppelt so starker Drehung als die Carubinose. Dieses Zwischenproduct zwischen Carubin und Carubinose ist weifs, amorph, löslich in Wasser, unlöslich in 95 proc. Alkohol und unvergährbar. Mit Phenylhydrazin liefert die Carubinose zwei Verbindungen, welche durch kochenden Alkohol von einander getrennt werden können: Das *Carubinosephenylhydrazon* $C_{12}H_{18}N_2O_5$ krystallisirt in blafsgelben Säulen, schmilzt unter Zersetzung bei 183°, löst sich wenig in Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol; dagegen löst es sich in heifsem verdünntem Alkohol. Das *Carubinosazon* $C_{18}H_{22}N_4O_4$ krystallisirt in dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 198°, ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser und kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol. *O. H.*

---

[1]) Compt. rend. 125, 116—118. — [2]) Daselbst, S. 309—311.

H. Ritthausen. In Weingeist lösliches Gummi aus Roggen: Secalin [1]). — Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs das von J. Effront [2]) aus den Samen des Johannisbrotbaumes, dann aus Roggen und Gerste dargestellte *Carubin* $C_6H_{10}O_5$ zweifellos identisch sei mit dem von dem Verfasser vor 30 Jahren beschriebenen Roggengummi [3]), das er jetzt *Secalin* nennt. *O. H.*

Alberda van Ekenstein. Ueber die Carubinose und die d-Mannose [4]). — Verfasser fand, dafs die Carubinose von Effront [5]), welche er krystallisirt erhielt, mit *d-Mannose* identisch ist. Das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = + 14,25^0$ gefunden. Die höhere von Effront angegebene Zahl ist durch die Gegenwart von stärker drehenden Zwischenproducten zwischen Carubin und Carubinose veranlafst, worunter sich wahrscheinlich eine noch unbekannte Bimannose befinden dürfte. *O. H.*

M. Tortelli. Ueber das Gelsolin [6]). Unter diesem Namen wird ein Faserstoff verstanden, der aus den Aesten des Maulbeerbaumes (Gelso) nach Pasqualis durch Behandeln mit verdünnten Alkalien erhalten wird und sowohl gesponnen als auch verwebt werden kann. Verfasser hat diesen Faserstoff auf seine Verwendbarkeit geprüft und ihn mikroskopisch, mikrochemisch, physikalisch und chemisch untersucht. Nach diesen Untersuchungen soll das Gelsolin ausgezeichnet verwendbar sein und dem Leinen und der Baumwolle nahestehen. *Tr.*

W. Frischmuth. Untersuchungen über das Gummi aus Ammoniacum [7]). — Eine Untersuchung über das *Gummi* des *Ammoniakharzes* ergab folgende Resultate: Das Gummi ist dem Gummi arabicum sehr ähnlich, es ist nach der Formel $2\,C_6H_{10}O_5 + C_5H_8O_4$ zusammengesetzt; es liefert Lävulinsäure, es ist stickstofffrei; seine specifische Drehung sowohl in alkalischer, als saurer oder neutraler Lösung ist $-32,825^0$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 51,315 Proc. Schleimsäure resp. 41,75 Proc. Galactose, keine nachweisbare Menge von Zuckersäure. Bei der Destillation des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Furfurol; bei der Hydrolyse mit verdünnnten Säuren entsteht Galactose, Arabinose und wahrscheinlich auch Mannose, aufserdem eine Säure, welche Fehling'sche Lösung reducirt. *Ld.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 717—718. — [2]) Siehe vorstehende Referate. — [3]) JB. f. 1867, S. 747; sowie Ritthausen, Die Eiweifskörper der Getreidearten etc., Bonn 1872, S. 96—98. — [4]) Compt. rend. 125, 719. — [5]) Siehe vorstehende Referate. — [6]) Ann. d. Lab. chim. centr. d. Gabelle 3, 59—106; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 819. — [7]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 541—543, 556—559, 587—590, 603—605, 617—622.

J. Dumont. Sur la dialyse des humates alcalins[1]. — Versuche ergaben, dafs die Humate dialysirbar sind, allerdings durchdringen sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nur schwer und äufserst langsam die Pergamentmembran. Vermindert man aber den Luftdruck im Innern des Dialysators und stellt auf diese Weise Bedingungen her, wie sie beim Uebergange von Flüssigkeiten von einer Zelle in die andere stattfinden, so ist die Dialyse besser wahrnehmbar. In einer Tabelle theilt Verfasser die Resultate einiger Versuche mit, bei denen er die Dauer der Dialyse, den inneren Druck (640 bis 700 mm) und die dialysirte Menge der Flüssigkeit bestimmte, unter Verwendung verschiedener Membranen. Bei der Analyse der äufseren und inneren, dialysirten Flüssigkeit ergab sich, dafs die gelösten Substanzen die Membran nicht in gleicher Weise durchdringen. In der dialysirten Flüssigkeit fanden sich mehr Mineralsubstanzen, mehr organischer Stickstoff, so dafs anscheinend in dem durch Behandlung von Humuserde mit alkalischen Lösungen erhaltenen complexen Gemisch eine Art Scheidung sich vollzieht. Wahrscheinlich enthält die Humussubstanz organische, stickstoffhaltige Verbindungen im colloidalen Zustande vermischt mit krystalloiden Stickstoffverbindungen, die durch die Dialyse von einander getrennt werden. *Rh.*

Amine.

N. Menschutkin. Die quantitative Bestimmung der Amine in deren Salzen[2]. — Die Titrirung der Triäthylaminsalze in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali und Phenolphtaleïn sucht Verfasser auf alle organischen Amine auszudehnen. Frühere nicht ganz befriedigende Versuche werden mit reinem Material und nunmehr gutem Erfolge von B. N. Menschutkin gemeinsam mit B. P. Dybowsky wieder aufgenommen. *Bl.*

R. Jarry[3] berichtete über eine *Verbindung von Chlorsilber mit Monomethylamin.* Das zu seinen Versuchen dienende Monomethylamin stellte er aus dem Chlorhydrat dar, welches durch Einwirkung von Formaldehyd auf Chlorammonium gewonnen und durch Behandeln mit Methylamin von den letzten, ihm anhaftenden Spuren von Chlorammonium befreit und so im völlig reinen Zustande vom Schmelzp. 225 bis 226° erhalten wurde. Er fand,

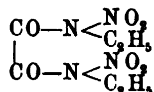
---

[1]) Compt. rend. 124, 1051—1053. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 240—242; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 435—436. — [3]) Compt. rend. 124, 963—965.

dafs Chlorsilber sich in flüssigem Monomethylamin auflöst und damit eine doppelbrechende Krystalle bildende *Verbindung* eingeht, welche wahrscheinlich die Formel $AgCl.NH_2(CH_3)$ besitzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Monomethylamin im gasförmigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorsilber leitet und wenn man Chlorsilber in einer wässerigen Monomethylaminlösung auflöst. Die Dissociationstension dieser Verbindung beträgt 9 mm bei 0°, 32 mm bei 16,8°, 43 mm bei 20,5°, 92 mm bei 32°, 168 mm bei 41°, 312 mm bei 51°, 584 mm bei 61° und 755 mm bei 65°. *Wt.*

Ira Remsen und J. F. Norris. Die Einwirkung der Halogene auf die Methylamine [1]). — Einleiten von Trimethylamin in gekühltes Brom oder Hinzufügen von Brom zu Trimethylaminhydrobromid in Bromwasserstofflösung in der Hitze führt zu der aus absolutem Alkohol in gelben Tafeln krystallisirenden Verbindung $(CH_3)_3NBr_2$, die an Wasser die Hälfte ihres Broms abgiebt. Mit Jod wird der weit beständigere Körper $(CH_3)_3NJ_2$ erhalten; bei seiner Zersetzung wird das ganze Jod in Freiheit gesetzt. Leitet man Trimethylamin in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so tritt mit rufsender Flamme Verbrennung ein. Ein Ueberschufs von $(CH_3)_3N$ bewirkt die Bildung eines sehr zersetzlichen weifsen Körpers. Dimethylaminhydrobromid und Brom geben $(CH_3)_2NH, Br_2$, aus dem Hydrochlorid und Brom wird wahrscheinlich $(NH_3)_2HN.BrCl$ gebildet. Mit Jod scheinen ähnliche Reactionen vor sich zu gehen. Methylamin reagirt schwieriger mit Brom und Jod. *Mr.*

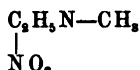
H. Umbgrove und A. P. N. Franchimont. Das Aethylnitramin und einige seiner Derivate [2]). — Das schon früher dargestellte Aethylnitramin wurde auf anderem Wege dargestellt. Diäthyloxamid geht zu 93 Proc. der Theorie in Dinitrodiäthyloxamid:



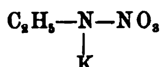
über, wenn es bei niederer Temperatur mit absoluter Salpetersäure behandelt wird. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich das Nitroproduct ölig ab; im reinen Zustande krystallisirt es in beträchtlich grofsen, bei 35° schmelzenden Krystallen. Mit starkem wässerigem Ammoniak wird es in Oxamid und Aethylnitramin

[1]) Chem. Centr. 67, I, 744; Amer. Chem. J. 18, 90—95. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 386—400.

gespalten, welches letztere der eingedampften und eben gegen Congopapier sauren Lösung mit Aether entzogen wird. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,1675 ($t = 15^0$), es schmilzt 3^0 höher als früher angegeben, nämlich bei $+6^0$. Die Ausbeute ist 94 Proc. Es wurden das K-, Na-, Li-, Ag-, Ba-Salz dargestellt, ferner aus dem Ba-Salz durch doppelte Umsetzung das Zn-, Co-, Ni-, Cu-, Hg-Salz. Das Methylderivat:

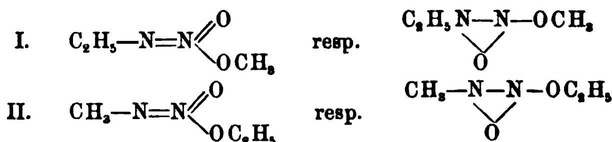


bildet sich bei längerem Stehen des Salzes:



mit Jodmethyl, es siedet bei 22 mm bei $90,5^0$ und hat das spec. Gew. 1,1012 bei 15^0. Es verhält sich in Essigsäure indifferent gegen α-Naphtylamin. Der gleiche Körper wurde aus Methylnitramin durch Einführung der Methylgruppe gewonnen[1]). Das entsprechende Diäthylnitramin siedet bei $206,5^0$ (757 mm). Als Nebenproduct bei dieser Reaction bildet sich ein isomerer Methyläther, der als Hauptproduct erhalten werden kann, wenn statt des K- das Ag-Salz zur Reaction mit Jodmethyl gelangt. (Siedep. 36 bis 38^0 bei 20 mm, spec. Gew. 1,0415 bei 15^0.) Das Isoäthylderivat siedet bei 46 bis 50^0 bei 18 mm und hat ein specifisches Gewicht von 1,000 bei 15^0. Beim Erhitzen mit Alkali zersetzt es sich unter Bildung von Aldehyd. *Mg.*

Franchimont und Umbgrove. Ueber zwei Isomere des Methyläthylnitramins[2]). — Je nachdem das Methylnitramin in Form des Silbersalzes methylirt wird oder das Methylnitramin in gleicher Weise äthylirt wird, entstehen zwei isomere Methyläthylnitramine, welche beide der Isoreihe angehören und denen folgende Formeln zugeschrieben werden:



I. ist in der vorigen Mittheilung beschrieben, II., durch Aethyliren von Methylnitramin erhalten, siedet bei 18 mm bei 35^0 und be-

[1]) M. S. van Dissel, Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 327. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 401—410.

sitzt ein specifisches Gewicht von 1,044 bei 15°. Durch Alkali erfolgt Zersetzung im Sinne der Gleichung (für II.):



$$2CH_3N_2O_2C_2H_5 + KOH = 2N_2 + 2C_2H_5OH + CH_3OH + CHO_2K.$$

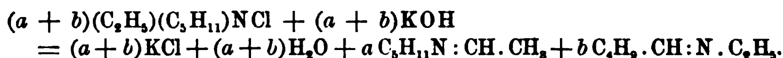
Thatsächlich wurde für I. der gebildete Alkohol als hauptsächlich Methylalkohol erkannt, während im Falle II. wesentlich Aethylalkohol sich bildete. *Mg.*

A. P. N. Franchimont und H. van Erp. Reduction des Methylbutylnitramins[1]). — Das in einer vorhergehenden Abhandlung[2]) beschriebene Methylbutylnitramin kann im festen Zustande erhalten werden, es schmilzt bei ungefähr 60°. Bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure liefert das Nitramin ein Gemenge von Amin und Hydrazin, aus welchem durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht von Oxalsäureester Krystalle von *Oxalylmethylbutylhydrazid*, $[(CH_3)(C_4H_9)N\text{–}NH\text{–}CO]_2$, abgeschieden werden können. Der letztgenannte Körper schmilzt bei 156°, ist leicht löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether und besonders in Wasser. Das mit Kalihydrat abgeschiedene *Methylbutylhydrazin* ist eine alkalisch reagirende, farblose Flüssigkeit, welche unter 38 mm Druck bei 50,5 bis 51° siedet. Spec. Gew. = 0,8092 bei 15°. Es ist in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Wasser mischbar. Sein Hydrochlorid ist zerfliefslich und das Chloroplatinat krystallisirt schwierig. Durch Oxydation des Hydrazins in ätherischer Lösung mittelst Quecksilberoxyd erhält man das *Tetrazon* als eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von schwach alkalischem Geruch, welche unter 18 mm bei 119 bis 120° siedet. Spec. Gew. = 0,8798 bei 15°. Es reducirt die Fehling'sche Lösung selbt beim Kochen nicht, dagegen Silbernitrat nach Verlauf von einigen Tagen. Die Flüssigkeit, aus welcher das Hydrazid krystallisirt ist, enthält den Methylbutyloxaminsäureester, welcher durch das Methylbutylamin entstanden ist. Das Gemenge von Hydrazin und Amin, welches man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalihydrat erhält, wird nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Natriumnitrat behandelt; das Hydrazin wird zerstört und das Amin in das Nitrosamin verwandelt, aus welchem man durch Destillation mit Kalihydrat das *Methylbutylamin* gewinnt. Dasselbe ist eine ammoniakalisch riechende, farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aether und Wasser, welche unter 764 mm Druck bei 90,5 bis 91,5° siedet. Spec. Gew. = 0,7375 bei 15°. Das *Hydrochlorid* schmilzt bei 170 bis 171°,

[1]) Ref.: Bull. soc. chim. [3] 15, 824—825. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 1—55.

das *Chloroplatinat* erscheint in büschelförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Aus dem Hydrochlorid erhält man durch Behandlung mit Natriumnitrit das *Nitrosamin* als gelbe, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche wenig löslich in Wasser ist, sich mit Alkohol und Aether mischt und unter 767 mm Druck bei 199 bis 201° siedet. Spec. Gew. 0,9360 bei 15°. *Hr.*

A. Berg. Diagnose der secundären fetten Amine mit einatomigen Alkoholradicalen[1]). — Früher wurde gezeigt[2]), dafs bei der Behandlung von Dialkylchloraminen mit alkoholischem Kali 1 Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung einer Aethylidenbase austritt. So giebt z. B. das Diisobutylchloramin Isobutylisobutylidenamin $C_4H_9.N:CH.CH:(CH_3)_2$. Letztere Basis wird durch Säuren in Isobutylamin und Isobutylaldehyd zersetzt. Diese Reaction kann in manchen Fällen dazu dienen, in einem secundären Amin von unbekannter Constitution die Natur der beiden Alkyle zu bestimmen. Wenn die letzteren ungleich sind, so geht die Abspaltung des Chlorwasserstoffs auf zweierlei Art vor sich, wodurch zwei metamere Amine entstehen. Das Aethylisoamylchloramin liefert überwiegend Isoamyläthylidenamin und in geringerer Menge Aethylisoamylidenamin nach der Gleichung:



$$(a+b)(C_2H_5)(C_5H_{11})NCl + (a+b)KOH$$
$$= (a+b)KCl + (a+b)H_2O + a\,C_5H_{11}N:CH.CH_3 + b\,C_4H_9.CH:N.C_2H_5.$$

Das *Aethylisoamylchloramin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})NCl$, aus dem Hydrochlorid der Base mit unterchlorigsaurem Natrium dargestellt, ist eine schwach gelbliche ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es hat bei 0° das spec. Gew. 0,919, wird bei —50° nicht fest und siedet unter 37 mm Druck bei 72°, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich. Die Zersetzung durch alkoholische Natronlauge erfolgt unter starker Wärmeentwickelung. Das nach einigen Stunden durch Wasser abgeschiedene Oel liefs sich nicht unzersetzt destilliren und wurde daher direct mit Salzsäure zerlegt. Bei der Destillation mit verdünnter Salzsäure gehen mit dem Wasser Isoamylaldehyd und Aethylaldehyd über. Aus der zurückbleibenden salzsauren Lösung der Basen wurden diese mit Kali abdestillirt, das Isoamylamin als Diisoamyloxamid und das Aethylamin als Chlorplatinat nachgewiesen. Sonach wurde durch die Gegenwart von Isoamylamin

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 297—300. — [2]) Ber. 25, Ref. 725; ausführlich in Ann. chim. phys. [7] 3, 289—362.

und Isoamylaldehyd in den Reactionsproducten die Anwesenheit von Isoamyl in dem secundären Amin und durch den Nachweis von Aethylamin und Aethylaldehyd diejenige von Aethyl bewiesen. Wenn die empirische Formel einer secundären Base bekannt ist, so genügt übrigens schon der Nachweis eines von den vier Zersetzungsproducten, um die Natur der Alkoholradicale zu erkennen. Im vorliegenden Falle ist das Isoamylamin am leichtesten aufzufinden. *O. H.*

Aug. Durand. Ueber die Aethylisoamylamine[1]. — Sie wurden durch Reaction von Aethyljodid auf Isoamylamin erhalten. Die secundäre Basis wurde von gleichzeitig gebildeter tertiärer und unveränderter primärer als Nitrosoverbindung getrennt. Das *Nitrosoäthylisoamylamin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})N.NO$ ist eine goldgelbe, dicke Flüssigkeit von starkem, etwas erstickendem, an Amylverbindungen und an Pfefferminze erinnerndem Geruch. Es siedet unter 85 mm Druck bei 144° und löst sich ein wenig in Wasser, dem es eine deutliche gelbe Farbe ertheilt. Das *Aethylisoamylamin* $(C_2H_5)(C_5H_{11})NH$ ist eine farblose, dicke, stark und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,764 und dem Siedep. 127° unter Normaldruck. Sein *Platinchloriddoppelsalz* $(C_7H_{16}NH_2Cl)_2PtCl_4$ krystallisirt in orangerothen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* $C_7H_{16}NH_2Cl, AuCl_3$ ist ein gelber, unlöslicher Syrup, der nach längerer Zeit einige Krystallnadeln absetzt. Das *Oxalat* $2NH(C_2H_5)(C_5H_{11}), C_2H_2O_4$ krystallisirt in Büscheln von seideglänzenden Nadeln. — Das *Diäthylisoamylamin* $(C_2H_5)_2NC_5H_{11}$ wurde aus dem Gemenge der Chlorhydrate der Basen nach der Abscheidung des Nitrosoäthylisoamylamins, sowie aus den Waschwässern des letzteren erhalten[2]. Es ist eine farblose, dicke, nach Pyridin riechende Flüssigkeit vom corrigirten Siedep. 155°. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering und nimmt mit steigender Temperatur ab. Das *Pikrat* $(C_2H_5)_2(C_5H_{11})N, C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in grofsen, flachen Nadeln oder Blättern von glänzend gelber Farbe und schmilzt bei 75°. *O. H.*

S. Gabriel und G. Eschenbach. Ueber Dibromdiäthylamin[3]. — In phenoxylirten primären Aminen läfst sich, wie früher[4] gezeigt wurde, durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die Phenoxylgruppe abspalten und durch Halogen ersetzen. Diese Reaction wurde nunmehr auch auf secundäre Amine der Fettreihe ausgedehnt. Das Hydrobromid des Imidodiäthylen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 405—408. — [2]) A. W. Hofmann, JB. f. 1851, S. 488. — [3]) Ber. 30, 809—813. — [4]) Ber. 24, 3232; 25, 420, 3047.

phenyläthers[1]) $NH(C_2H_4.O.C_6H_5)_2$ wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Die entstandene Lösung hinterläfst beim Eindampfen *Dibromdiäthylaminhydrobromid* $(C_2H_4Br)_2NH_2Br$, welches nach der Reinigung farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht lösliche, durch Aether fällbare, bei 199 bis 200° schmelzende Krystallschuppen bildet. Das *Pikrat* $C_4H_8Br_2NHC_6H_3N_3O_7$ bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 128°, das *Jodwismuthsalz* $3C_4H_8Br_2NH_2J$, $2BiJ_3$ kurze, rubinrothe, bei 164 bis 165° schmelzende Nadeln, das *Chloroplatinat* $(C_4H_8Br_2NH)_2H_2PtCl_6$ lange orangerothe Nadeln, die bei 209° sintern und bei 222° unter Schäumen schmelzen. Aus der wässerigen Lösung des Hydrobromids wird durch Kalilauge die bromhaltige Base als leicht zersetzliches Oel abgeschieden. Wenn man das Hydrobromid längere Zeit mit Silbernitratlösung erwärmt, so wird das Brom vollständig herausgenommen und *Diäthoxylaminnitrat* $(HO.C_2H_4)_2NH_2NO_3$ gebildet. Dieses krystallisirt aus warmem Alkohol in farblosen, spitzen Rhomben, welche an der Luft nicht zerfliefsen, bei 69° schmelzen, sich äufserst leicht in Wasser und warmem Alkohol und nicht in Aether lösen. Das *Goldchloriddoppelsalz* $C_4H_{10}O_2NH_2AuCl_4$ besteht aus feinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°; das *Platinchloriddoppelsalz*[2]) $(C_4H_{10}O_2NH_2)_2PtCl_6$ aus orangerothen Nadeln, die bei 160 bis 161° unter Aufschäumen schmelzen. *O. H.*

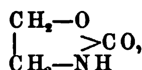
Elizabeth Jeffreys. Ueber die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe: Pentadecylamin[3]). — Die Darstellung von Aminen nach A. W. Hofmann durch Behandlung von Säureamiden in wässeriger Lösung mit Brom und Natronlauge liefert bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Amide stets geringere Ausbeuten. Dagegen läfst sich die von Lengfeld und Stieglitz[4]) gemachte Beobachtung, dafs Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die Beckmann'sche Umlagerung erfahren und die Uräthane der Amine bilden, mit Vortheil zur Darstellung der höheren Amine verwerthen. Das Palmitinsäurebromamid konnte nicht dargestellt werden; dagegen wurde *Palmitinsäurechloramid* $C_{15}H_{31}.CO.NHCl$ durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Palmitinsäureamid mit einer wässerigen von unterchloriger Säure und Natriumhypochlorit erhalten. Das Chloramid schmilzt

---

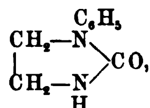
[1]) JB. f. 1881, S. 536. — [2]) Vgl. Wurtz, JB. f. 1861, S. 507. — [3]) Ber. 30, 898—901. — [4]) Chem. Centr. 64, II, 567; 65, II, 37; 68, I, 49.

bei 70 bis 71° und löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung wird es fast quantitativ in Pentadecylmethyluräthan übergeführt: $C_{15}H_{31}.CO.NHCl + NaOCH_3 = C_{15}H_{31}.NH.CO_2CH_3 + NaCl$. Indessen kann man die umständliche Bereitung des Chloramids umgehen, wenn man Palmitinsäureamid in Methylalkohol löst, mit methylalkoholischer Natriumlösung und dann mit Brom versetzt und zuletzt kurze Zeit erwärmt. Die Ausbeute an Uräthan beträgt 83 bis 94 Proc. der theoretischen. *Pentadecylcarbaminsäuremethylester* bildet eine fettglänzende krystallinische Masse, schmilzt bei 61 bis 62° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin. Durch Destillation desselben mit gelöstem Kalk gewinnt man das *Pentadecylamin* $C_{15}H_{31}NH_2$. Dieses ist eine farblose, wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch; es schmilzt bei 36,5° und siedet bei 298 bis 301°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und zieht mit gröfster Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Das *Hydrochlorid* $C_{15}H_{31}NH_3Cl$ ist eine weifse, sich fettig anfühlende Masse, welche sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt und sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst. Sein *Platindoppelsalz* ist nach der Formel $(C_{15}H_{31}NH_3)_2PtCl_6$ zusammengesetzt. Der *Pentadecylharnstoff* $C_{15}H_{31}.NH.CO.NH_2$ schmilzt bei 109°, das *Benzoylpentadecylamin* $C_{15}H_{31}.NH.CO.C_6H_5$ bei 78°. *O. H.*

S. Gabriel und G. Eschenbach. Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin[1]. — Zur Darstellung des inneren Anhydrids der Oxäthylcarbaminsäure:



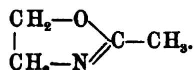
liefsen Gabriel und Eschenbach Natriumbicarbonat statt wie früher Silberoxyd auf Bromäthylaminbromhydrat einwirken. Durch Kochen dieser Verbindung mit Anilin entsteht Aethylenphenylharnstoff:



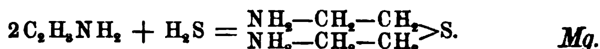
vom Schmelzp. 157 bis 158°. 6 g Bromäthylaminbromhydrat drei Stunden mit 18 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, liefern nach

[1]) Ber. 30, 2494—2497.

Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum mit Alkali destillirt 1 g μ-Methyloxazolin:



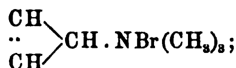
Rein siedet die Base bei 109,5 bis 110,5° bei 757,5 mm. Sie riecht süfslich pyridinartig, liefert ein Chloroplatinat vom Zersetzungspunkt 192°, ein Chloraurat vom Schmelzp. 184 bis 185°. Vinylamin reagirt lebhaft mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thioäthylamin, isolirt in Form seines Pikrats vom Schmelzp. 210° [1]):



Mg.

S. Gabriel und G. Eschenbach. Darstellung des Allylamins [2]). — Die Darstellung von Allylamin aus Allylsenföl mit Schwefelsäure nach A. W. Hofmann [3]) giebt unbefriedigende Ausbeute, wahrscheinlich wegen Bildung von Hydroxypropylamin [4]). Dagegen erhält man 76 Proc. der theoretischen Ausbeute, wenn man das Senföl mit Salzsäure bis zur Lösung am Rückflufskühler kocht, die Lösung zur Trockne eindampft und mit Kali zersetzt. Mit Bromwasserstoffsäure geht die Zerlegung des Senföles zwar schneller, doch bildet sich gleichzeitig β-Brompropylaminhydrobromid [5]). Sättigt man die Lösung dann mit Bromwasserstoff und erhitzt sie im Rohre auf 100°, so geht alles Allylamin in die genannte Verbindung über. Zum Nachweis des Allylamins eignet sich das *Pikrat* $C_3H_5NH_2 . C_6H_3N_3O_7$, derbe, citronengelbe Nadeln, nach vorangegangener Sinterung bei 140 bis 141° schmelzend. *O. H.*

A. Partheil u. H. von Broich. Beiträge zur Kenntnifs der gebromten Basen der Fettreihe [6]). — Durch Behandlung von 1 Mol. Dibrompropyltrimethylammoniumbromid mit 2 Mol. alkoholischem Kali gelangte Partheil [7]) früher zu dem *Trimethintrimethylammoniumbromid*



diese Verbindung wurde später von Paal [8]) für *Propargyltrimethylammoniumbromid* erklärt. Um die Constitution derselben aufzuklären, wurden neue Versuche unternommen. Trimethin-

---

[1]) Gabriel, Ber. 24, 1114. — [2]) Ber. 30, 1124—1125. — [3]) JB. f. 1868, S. 663. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, S. 640. — [5]) JB. f. 1889, S. 983. — [6]) Ber. 30, 618—621. — [7]) JB. f. 1889, S. 793; Ann. Chem. 268, 155. — [8]) Ber. 24, 3035.

trimethylammoniumchlorid bildet ein *Platindoppelsalz* $[C_3H_3 . N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$, welches in feinen, braunrothen Nadeln, oder in harten Säulen krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist. Das *Pikrat* bildet gelbe, federartig angeordnete Nadeln und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Wasser und Alkohol. Das Trimethintrimethylammoniumhydroxyd kann im Vacuum destillirt werden; jedoch erhält man es nicht ganz rein. Unter gewöhnlichem Druck spaltet es sich partiell in Trimethylamin und eine zweite Verbindung, welche nicht Propargylalkohol ist. Aus Allylbromid und Methylamin kann man Methylallylamin nicht erhalten; es entsteht vielmehr *Diallylmethylamin* $(C_3H_5)_2NCH_3$ als farblose bei 112° siedende Flüssigkeit. Dagegen erhält man Methylallylamin leicht durch Reaction von Methyljodid auf Allylamin. Durch Ueberführung in die *Nitrosoverbindung* $C_3H_5N(NO)CH_3$ wird es gereinigt. Letztere ist ein gelbliches, alkalisch reagirendes Oel, siedet bei 170 bis 174° und löst sich ziemlich beträchtlich in Wasser. Das *Methylallylamin* $C_3H_5 . NH . CH_3$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 64 bei 66° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. *Methylallylammoniumplatinchlorid* $[C_3H_5 . NH_2(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ bildet gelbe, bei 164° schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind. Durch Addition von Brom zu Methylallylammoniumbromid entsteht *Dibrompropylmethylammoniumbromid* $(C_3H_5Br_2)NH_2Br(CH_3)$, das aus heifsem Alkohol in farblosen Säulen krystallisirt, welche bei 179° unter leichter Braunfärbung schmelzen, sich nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und sehr leicht in Wasser lösen. Das entsprechende *Platinchloriddoppelsalz* $[C_3H_5Br_2 . NH_2(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ ist ein krystallinischer Niederschlag; das zunächst ölig ausfallende *Golddoppelsalz* $C_3H_5Br_2NH_2(CH_3)Cl . AuCl_3$ geht beim Reiben in gelbe Krystalle über, welche sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen. — *Dimethylallylamin* $C_3H_5N(CH_3)_2$ bildet sich bei 24 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Allylbromid mit 2 Mol. Dimethylamin in 70 proc. alkoholischer Lösung. *Dimethylallylammoniumplatinchlorid* $[C_3H_5NH(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ stellt, aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothbraune, in Alkohol unlösliche Krystalle vor. Durch Addition von Brom zu dem entsprechenden Bromid entsteht *Dibrompropyldimethylammoniumbromid* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Br$; es krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 188 bis 189° unter Zersetzung schmelzen und sich nicht in Aether lösen. Mit überschüssigem Brom bildet es ein sehr zersetzliches, in gelb-röthlichen Nadeln krystallisiren-

des *Perbromid.* Das *Chlorid* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nadeln, die sich bei 175° bräunen und bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Das *Platinsalz* $[C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ bildet in Alkohol unlösliche, gelbe Krystalle; das *Goldsalz* $C_3H_5Br_2NH(CH_3)_2Cl.AuCl_3$ löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrompropyldimethylammoniumbromid führte nicht zu einem einheitlichen Product. — Das bereits von Reboul[1]) dargestellte *Allyltriäthylammoniumbromid* bildet mit Brom ein krystallisirendes *Perbromid* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Br + 2Br$, rothbraune Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol. Das Perbromid liefert bei der Reduction mit Alkohol das *Dibrompropyltriäthylammoniumbromid* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Br$, farblose, hygroskopische Krystallnadeln, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Das *Platinsalz* $[C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ bildet rothbraune Blättchen, welche bei 228 bis 230° unter Zersetzung schmelzen, das *Goldsalz* $C_3H_5Br_2N(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$ lange Nadeln. 1 Mol. alkoholisches Kali führt das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in *Bromallyltriäthylammoniumbromid* $C_3H_4BrN(C_2H_5)_3Br$ über, weifse, hygroskopische Kryställchen, aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbar. Das *Platindoppelsalz* $[C_3H_4BrN(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ bildet gelbrothe Krystalle. Durch Behandeln mit 2 Mol. alkoholischem Kali liefert das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether ein hygroskopisches, weifses Krystallmehl von *Trimethintriäthylammoniumbromid* $C_3H_3.N(C_2H_5)_3Br$, aus dessen mit Chlorsilber umgesetzter Lösung auf Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung das *Platinsalz* $[C_3H_3N(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ krystallisirt. *O. H.*

N. A. Orloff. Ueber Tetraallylammoniumalaun[2]). — Dieser krystallisirt in Octaëdern von der Zusammensetzung $(C_3H_5)_4NAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ und verliert sein Wasser bei 100° nur sehr langsam. 1 Thl. Tetraallylammoniumjodid bewirkt beim Auflösen in 1 Thl. Wasser eine Abkühlung um 7°. *O. H.*

Marcel Delépine. Hexaméthylène-amine et ses dérivés nitrosés. Thermochimie[3]). — Die molekulare Verbrennungswärme des *Hexamethylentetramins*, $C_6H_{12}N_4$, ist 1005,85 Cal. bei constantem Volumen, 1006,53 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich daraus zu 26,73 Cal. — Die

[1]) JB. f. 1881, S. 408. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 212—213. — [3]) Compt. rend. **123**, 650.

Lösungswärme (1 Mol. auf 1,5 Liter Wasser) beträgt 4,80 Cal. — Die *Verbrennungswärme des Nitrats*, $C_6H_{12}N_{40}2HNO_3$, wurde zu 957,28 resp. 955,86 Cal. gefunden. Bildungswärme 92,94 Cal. — Die *Lösungswärme des Nitrats* (1 Mol. in 6 bis 10 Liter Wasser) beträgt 14,26 Cal. — Die *Neutralisation* der Base mit Salpetersäure (je 1 Mol. der Base und der Säure auf 2 Liter Wasser) entwickelt 2,37 Cal. — Das *Dinitrosopentamethylentetramin* $C_5H_{10}(NO)_2N_4$, zeigt die *molekulare Verbrennungswärme* von 873,14 Cal. bei constantem Volumen, von 872,28 Cal. bei constantem Druck. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich zu 55,78 Cal. — Das *Trinitrosotrimethylentriamin*, $C_3H_6(NO_2)_3N_3$, wurde gleichfalls untersucht, doch wird von dem Verfasser die Formel $C_4H_8(NO_2)_4N_4$ bevorzugt. Auf diese gerechnet ist die Verbrennungswärme des Körpers 747,24 resp. 745,96 Cal., woraus die Bildungswärme 91,76 Cal. folgt. *H. G.*

Marcel Delépine. Sels d'hexaméthylène-amine[1]. — Die Neutralisation von in Wasser gelöstem Hexamethylentetramin (1 Mol. auf 1 Liter Wasser) durch verschiedene verdünnte Säuren (1 Mol. im Liter) gab folgende Werthe:

	Cal.		Cal.
$^1/_2HCl$	1,13	$^1/_2NO_3H$	1,15
$1HCl$	2,13	$1NO_3H$	2,19
$2HCl$	2,32	$2NO_3H$	2,37
$^1/_4SO_4H_2$	2,11	$^1/_2C_2H_4O_2$	0,53
$^1/_2SO_4H_2$	4,10	$1C_2H_4O_2$	0,81
$1SO_4H_2$	3,51	$2C_2H_4O_2$	1,06

Demnach functionirt das Hexamethylentetramin hauptsächlich als einsäurige Base, deren Salze durch das Wasser schon etwas hydrolysirt sind. — Die Lösungswärmen der Base und einiger ihrer Salze finden sich in der folgenden Zusammenstellung:

	Cal.
$C_6H_{12}N_4$ (kryst.)	— 4,80
$C_6H_{12}N_4$, HCl	— 3,94
$C_6H_{12}N_4$, NO_3H	— 5,50
$C_6H_{12}N_4$, $2NO_3H$	— 14,26
$C_6H_{12}N_4$, $^1/_2SO_4H_2$	+ 0,91
$C_6H_{12}N_4$, SO_4H_2	— 1,60
$C_6H_{12}N_4$, $SO_4H_2 + H_2O$	— 4,71

[1] Compt. rend. 123, 888.

Aus diesen Zahlen werden die Bildungswärmen der festen Salze bei ihrer Entstehung aus fester Base und fester Säure berechnet. *H. G.*

Marcel Delépine. Ueber eine neue Methode zur Bereitung der primären Amine[1]). — Durch Kochen der Jodalkylate des Hexamethylenamins mit verdünnter Salzsäure erhielt Verfasser früher[2]) die jodwasserstoffsauren Salze primärer Basen. Thermochemische Erwägungen veranlassen ihn nun, die Umsetzung in alkoholischer Lösung auszuführen; sie erfolgt dann nach der Gleichung $C_6H_{12}N_4 . RJ + 3HCl + 12C_2H_6O = 6CH_2(OC_2H_5)_2 + 3NH_4Cl + RNH_2 . HJ$. Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode zur Darstellung primärer Amine wird die Bereitung von *Allylamin* und *Benzylamin* beschrieben. Man rührt pulverisirtes Hexamethylentetramin in sein vier- bis fünffaches Gewicht Chloroform, fügt etwas mehr als 1 Mol. Allyljodür, bezw. Benzylchlorür zu und erwärmt sehr gelinde auf dem Wasserbade. In kurzer Zeit bilden sich etwa 96 Proc. der theoretischen Menge von den Verbindungen $C_6H_{12}N_4, C_3H_5J$ bezw. $C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl$; diese werden abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Man erhält diese Verbindungen in prächtigen Krystallen, wenn man eine Chloroformlösung des Hexamethylenamins mit dem betreffenden Alkylhalogenid bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Das *Hexamethylenaminjodallylat* $C_6H_{12}N_4, C_3H_5J$ bildet weifse, fast geruchlose, bitter schmeckende, anscheinend rhombische Krystalle, welche sich gegen 140° färben und unter Zersetzung bei 148° schmelzen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich, in Alkohol ziemlich und in Wasser leicht löslich. — Das *Hexamethylenaminchlorbenzylat* $C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl$ gleicht der vorstehenden Verbindung, schmeckt noch bitterer, färbt sich bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 192°. Mit Platinchlorid giebt es einen blafsgelben zarten, sehr wenig löslichen Niederschlag des *Platindoppelsalzes* $(C_6H_{12}N_4, C_7H_7Cl)_2PtCl_4$. — Um das Amin zu erhalten, löst man das Ammoniumsalz in den aus obiger Gleichung zu berechnenden Mengen von 95 proc. Alkohol und wässeriger Salzsäure. Man erwärmt gelinde, bis Krystalle von Chlorammonium erscheinen, worauf sich die Reaction fast von selbst fortsetzt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, wovon die obere, aus Methylendiäthyläther bestehende, abdestillirt wird. Man wiederholt die Destillation noch zweimal mit je einem Drittel der ursprünglich angewandten Mengen von Alkohol und Salzsäure. Dadurch

---

[1]) Compt. rend. **124**, 292—295; Bull. soc. chim. [3] **17**, 290—297. — [2]) Chem. Centr. **66**, I, 740.

wird die als Zwischenproduct entstandene Methylenverbindung des primären Amins zersetzt. Der Destillationsrückstand besteht aus festem und gelöstem Salmiak und chlor- oder jodwasserstoffsaurem Amin. Das freie Amin wird nach den üblichen Methoden vom Ammoniak getrennt. *O. H.*

A. Eichengrün und L. C. Marquart. Verfahren zur Darstellung von Jodoformhexamethylenamin, D. R.-P. Nr. 87812[1]. — Danach ist die Affinität des Jodoforms zu Hexamethylentetramin eine so grofse, dafs diese Körper sich nicht nur direct verbinden, sondern dafs das Jodoform auch das Hexamethylenamin aus seinen Verbindungen mit Phenolen, Säurechloriden und Aldehyden unter Bildung des *Additionsproductes*, $C_6H_{12}N_4 . CHJ_3$, verdrängt. Das neue Product bildet ein farbloses, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, welches bei 178° unter explosionsartiger Zersetzung schmilzt. Aus Amylacetat läfst es sich in kleinen Nädelchen gewinnen. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das neue Product wird kein Jodsilber gefällt; in Berührung mit Säuren und Alkalien, selbst schon bei längerer Einwirkung von Wasser, wird es leicht in seine Componenten zerlegt. *Sd.*

A. Eichengrün und L. C. Marquart. Verfahren zur Darstellung von Jodoformverbindungen der Halogenalkyl- und -alkylenderivate des Hexamethylenamins, D. R.-P. Nr. 89243[2]. — Ebenso wie mit Hexamethylen[3] liefert das Jodoform molekulare Additionsproducte mit den Halogenalkyl- oder den Halogenalkylenderivaten des Hexamethylenamins, wie sie aus Halogenderivaten der Alkyle oder Alkylene und Hexamethylenamin entstehen. Die resultirenden Körper werden schon in der Kälte durch Säuren oder Alkalien in ihre Componenten gespalten. Man kann sie auch durch kurzes Erwärmen von Jodoformhexamethylenamin mit Halogenalkylen oder -alkylenen in absolutem Alkohol oder Amylacetat erhalten, doch sind auf diesem Wege die Ausbeuten weniger befriedigend. *Sd.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Hexamethylentetramin[4]. — Die neue *Verbindung*, welche beim Zusammenbringen von *Chloral* mit *Hexamethylentetramin* (z. B. in wässeriger Lösung) entsteht und die für medicinische Zwecke Verwendung finden soll, bildet nadelförmige Krystalle, die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer

[1] Ref.: Ber. 29, 744. — [2] Ref.: Ber. 29, 1027. — [3] Siehe vorstehendes Referat. — [4] Ref.: Ber. 29, 746; D. R.-P. Nr. 87933.

löslich sind, durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Formaldehyd zersetzt werden und die beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 139 bis 140° schmelzen. *Sd.*

Carl Kjellin. Zur Kenntnifs der β-substituirten Hydroxylamine[1]). — Nach der früher[2]) beschriebenen Methode wurden noch zwei weitere β-alkylirte Hydroxylamine dargestellt. m-Nitrobenz-synaldoxim wurde mit Isopropyljodid in der Kälte oder Isopropylbromid in der Wärme in *Isopropyl-m-nitroisobenzaldoxim*:


$O_2N.C_6H_4.CH.N.CH(CH_3)_2$

O

übergeführt. Die Verbindung besteht aus kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp. 138°, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und heifsem Benzol. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht daraus das *chlorwasserstoffsaure β-Isopropylhydroxylamin* $C_3H_7NH_3OCl$, farblose, hygroskopische, bei 55° schmelzende Prismen. Die *freie Base* $C_3H_7.NH.OH$ sublimirt in seideglänzenden, weifsen Nadeln, schmilzt bei 87°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Aether; aus heifsem Ligroin krystallisirt sie in Prismen. Aus dem Hydrochlorid erhält man mit Kaliumcyanat den *Isopropylhydroxyharnstoff* $C_3H_7(OH).N.CO.NH_2$; dieser krystallisirt in breiten Nadeln, welche unter beginnender Zersetzung bei 104 bis 106° schmelzen, in Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. — *Normalpropyl-m-nitroisobenzaldoxim* $O_2N.C_6H_4.CH.O.N.C_3H_7$, mit sehr geringer Ausbeute erhalten, bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 65°, ist äufserst löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol, schwer löslich in Ligroin. Bei der Spaltung mit Salzsäure entsteht das *Hydrochlorid des Propylhydroxylamins* als gelbes, nicht erstarrendes Oel. Das freie *β-Propylhydroxylamin* $C_3H_7.NH.OH$ bildet weifse Nadeln, schmilzt unzersetzt bei 46° und löst sich leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Mit *Allylsenföl* erzeugt es den *Propylallylhydroxythioharnstoff* $C_3H_7.(OH).N.CS.NH.C_3H_5$, bei 53 bis 54° schmelzende Nadeln. Durch neue Versuche an vier β-Alkylhydroxylaminen wurde festgestellt, dafs sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre hauptsächlich nach der Gleichung $RR_1CH.NH.OH = RR_1CO + NH_3$ in Ammoniak und Aldehyd, bezw. Keton zerfallen[3]).

[1]) Ber. 30, 1891—1895. — [2]) JB. f. 1893, S. 916. — [3]) Vgl. Lossen, JB. f. 1889, S. 1172.

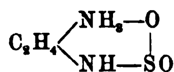
Beim Methylhydroxylamin wurde fast die berechnete Menge Ammoniak erhalten, bei höheren Homologen wegen gleichzeitiger Verkohlung weniger. Die zu erwartenden Aldehyde konnten nicht direct nachgewiesen werden, wohl aber das aus der Isopropylverbindung entstehende Aceton in Form von Mesityloxyd. Wenn das chlorwasserstoffsaure Isopropylhydroxylamin der trockenen Destillation unterworfen wird, so erhält man das Aceton als solches.
O. H.

A. Werner und A. Gemeseus. Ueber Aethylendihydroxylamin [1]). — Veranlafst durch eine Notiz Luxmoore's [2]) berichten die Verfasser in einer vorläufigen Mittheilung, dafs sie Benzamidoxim durch Aethylenbromid in den Aethylenäther [3]), und diesen durch Natriumnitrit in brom- oder chlorwasserstoffsaurer Lösung in *Dibenzenylbrom-* oder *-chloroximäthylenäther* übergeführt haben. Der Chlorkörper schmilzt bei 59 bis 60° aus Eisessig krystallisirt. Das Reactionsproduct in bromwasserstoffsaurer Lösung läfst sich in zwei Fractionen trennen, die in Aether nicht lösliche Portion wird von Alkohol aufgenommen und daraus in dünnen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 100° erhalten. Der ätherlösliche Theil wird nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82° erhalten. Längere Berührung mit Wasser führt das erstgenannte Product in das isomere niedrig schmelzende über. Der durch Natriumalkoholat aus dem Halogenproducte dargestellte Aethyläther wurde bislang nicht rein erhalten; concentrirte HCl führt ihn bei viertelstündigem Eindampfen auf dem Wasserbade, Entfernen des Benzoëäthers und der Benzoësäure in salzsaures *Aethylendihydroxylamin*, $HCl.O.NH_2.CH_2.CH_2.NH_2O.HCl$, glänzende Blättchen, über. *Mr.*

A. Michaelis und P. Graentz. Ueber die Thionylderivate der aliphatischen Diamine [4]). — In Fortsetzung der Untersuchung über Thionylamine [5]) wurden nunmehr auch solche Derivate von aliphatischen Diaminen dargestellt. Durch Behandlung von wasserfreiem Aethylendiamin in ätherischer Suspension mit Thionylchlorid wurde *Thionyläthylendiamin* $C_2H_4(NSO)_2$ erhalten. Es ist eine hellgelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem Geruch; unter 25 mm Druck siedet es bei 100°, und beim Abkühlen erstarrt es zu einer bei 5,5° schmelzenden, gelben Krystallmasse. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung. In Wasser sinkt sie zunächst unter und löst sich

[1]) Ber. 29, 1161—1164. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 1018—1019. — [3]) Ber. 19, 1485. — [4]) Ber. 30, 1009—1014. — [5]) JB. f. 1893, S. 908—913.

dann als schwefligsaures Aethylendiamin auf. In ätherischer Suspension verbindet sich Aethylendiamin mit trockenem Schwefeldioxyd zu einem hygroskopischen, weifsen Niederschlag, wahrscheinlich $C_2H_4(NH_2)_2$, $2SO_2$, der unter fortwährendem Verlust von Schwefeldioxyd in *Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2 übergeht. Diese ist als inneres Salz



zu betrachten; beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. *Benzaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $H_2N.C_2H_4.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$ entsteht aus Aethylendiamin, Schwefeldioxyd und Benzaldehyd, oder auch wenn Thionyläthylendiamin in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd versetzt wird. Die Verbindung bildet kleine, weifse Blättchen, die bei 169° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether, Benzol u. s. w. lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald. *Salicylaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2, $C_7H_6O_2$ ist ein hellgelbes, hygroskopisches, krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. *Anisaldehyd-Aethylenthionaminsäure* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2, $C_8H_8O_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 166°. Die *Zimmtaldehydverbindung* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2, C_9H_8O bildet einen schwach gelb gefärbten, bei 165° unter Zersetzung schmelzenden Niederschlag. Die *Furfurolverbindung* $C_2H_4(NH_2)_2$, SO_2, $C_5H_4O_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in kurzen, gelbbraunen Nadeln; sie schmilzt bei 153°. — *Thionyltrimethylendiamin* $C_3H_6(NSO)_2$ bildet eine goldgelbe, stechend und zugleich etwas aromatisch riechende, bei —20° nicht erstarrende und unter 26 mm Druck bei 117° siedende Flüssigkeit. Die *Benzaldehydverbindung* $C_3H_6(NH_2)_2$, SO_2, C_7H_6O schmilzt bei 102°; die *Salicylaldehydverbindung* $C_3H_6(NH_2)_2$, SO_2, $C_7H_6O_2$ ist ein sehr hygroskopisches, citronengelbes, bei 104° schmelzendes Pulver; *Anisaldehyd-*, *Zimmtaldehyd-* und *Furfurolverbindung* verhalten sich ähnlich. *O. H.*

L. Etaix und P. Freundler. Ueber das active Methylbutylendiamin [Methyl-2-diaminobutan-1-4] [1]). — Das Drehungsvermögen der Ester der activen β-Methyladipinsäure [2]) weicht von dem „Gesetz des Asymmetrieproductes“ [3]) insofern ab, als es vom Propylester an mit zunehmender Gröfse der Alkyle wieder steigt, statt asymptotisch abzunehmen. Die Verfasser untersuchten nun,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 805—808. — [2]) Daselbst [3] 13, 6, 823. — [3]) Vgl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 268.

welche Aenderung das Drehungsvermögen bei Verkürzung der Kette erfahren werde. Für den als Ausgangsmaterial dienenden *β-Methyladipinsäure-Aethylester* wurde jetzt $[\alpha]_D = +3^0$ gefunden [1]). Durch sechsstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Gefäfs auf 150 bis 170° wurde derselbe in das *Hydrazid* $H_3N_2.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.N_2H_3$ übergeführt. Dieses krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 136°; es löst sich in Wasser, siedendem Alkohol und in Aceton; aber in kaltem Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Durch Behandlung mit Natriumnitrit und Essigsäure in wässeriger Lösung wird es in *β-Methyladipinsäureazid* $C_5H_{10}(CON_3)_2$ übergeführt. Das Azid ist ein schweres, bräunliches, bei — 10° nicht fest werdendes Oel, das sich seiner grofsen Zersetzlichkeit wegen nicht vollständig reinigen läfst. Man nimmt es in Aether auf, wäscht die Lösung mit Eiswasser, trocknet sie möglichst schnell mit Chlorcalcium und erwärmt sie mit absolutem Alkohol am Rückflufskühler. Nachdem die erste Reaction beendigt ist, destillirt man den Aether ab und erhitzt den Rückstand mit einer neuen Menge Alkohol. Da das Azid nicht vollständig trocken ist, bildet sich neben dem Carbaminsäureester die Carbaminsäure des Methylbutylens, ersterer nach der Gleichung $C_5H_{10}(CON_3)_2 + 2C_2H_5OH = C_5H_{10}(NH.CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2$. Das Gemenge der beiden Verbindungen wird mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130 bis 150° erhitzt und dadurch in Alkohol, Kohlensäure und chlorwasserstoffsaures Diamin zersetzt. Das *β-Methylbutylendiamin* $H_2N.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$ ist eine leicht bewegliche, giftig riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und bei 170° siedet. In alkoholischer Lösung hat sie das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30,5^0$; dieses ist höher als die Drehung der Methyladipinsäure. Die Verkürzung der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen langen Ketten hat also den erwarteten Effect gehabt. Bemerkenswerth ist, dafs die verschiedenen Reactionen, welche von dem Methyladipinsäureester zu dem Diamin führten, die Verbindung nicht racemisirt haben. Das *Hydrochlorid* $C_6H_{10}(NH_3Cl)_2$ krystallisirt in kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Säulen. Das *Platindoppelsalz* $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2PtCl_4$ bildet orangefarbene Flitter, die bei 200° unter Zersetzung

[1]) Damit fällt aber die auffallendste Unregelmäfsigkeit in der Reihe der Ester, nämlich der Zeichenwechsel beim Aethylester (früher war — 0,9° gefunden worden) weg und erscheint daher auch eine erneute Untersuchung der übrigen Ester nöthig. *O. H.*

schmelzen und sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das *Pikrat* krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln und zersetzt sich gegen 180°. Das *Dibenzoylderivat* besteht aus weifsen Nadeln, schmilzt bei 151 bis 152°, löst sich in Alkohol, jedoch nicht in Wasser. *O. H.*

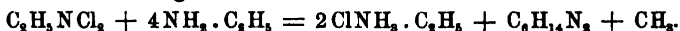
C. Tanret. Ueber die Glucosine [1]). — Durch Reaction von Ammoniakwasser auf Glucose bei 100° erhielt Verfasser früher [2]) ein Basengemenge, woraus er *α-Glucosin* $C_6H_8N_2$ vom Siedep. 136° und *β-Glucosin* $C_7H_{10}N_2$ vom Siedep. 155 bis 160° isolirte. Bei einer Wiederholung dieser Versuche kamen Brandes und Stoehr [3]) zu dem Resultate, dafs das α-Glucosin *Monomethylpyrazin* $C_5H_6N_2$ und das β-Glucosin *Dimethylpyrazin* $C_6H_8N_2$ gewesen seien. Demgegenüber hält der Verfasser seine früheren Angaben aufrecht und sucht die abweichenden Resultate von Brandes und Stoehr durch verschiedene Arbeitsweise zu erklären. *O. H.*

Ed. Lippmann und Carl Regensdorfer. Ueber Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin [4]). — Die Verfasser liefsen Aethyldichloramin [5]) in überschüssiges Aethylamin, das in einer Kältemischung stand, eintropfen. Dabei entsteht *Aethyldiäthylidendiamin*:



$$C_2H_5 . N\lt^{CH(CH_3)}_{CH(CH_3)}\gt NH$$

nach der Gleichung:



$$C_2H_5NCl_2 + 4NH_2 . C_2H_5 = 2ClNH_3 . C_2H_5 + C_6H_{14}N_2 + CH_2.$$

Von einem noch vorhandenen Chlorgehalt wurde der flüssige Antheil der Reactionsproducte in ätherischer Lösung durch Behandlung mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser [6]) befreit. Das Aethyldiäthylidendiamin ist eine wasserhelle, campherähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter 10 mm Druck bei 35 bis 39° siedet, unter gewöhnlichem Druck aber nicht unzersetzt destillirbar ist. Es mischt sich mit Wasser, reagirt alkalisch, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme einen Silberspiegel, mit Sublimatlösung metallisches Quecksilber und mit Kaliumbichromat Chromoxyd. Dagegen reducirt es alkalische Kupferlösung nicht. Gegen Säuren ist die Base unbeständig. Durch Salzsäure wird sie in Aldehyd, Ammoniak, Aethylamin und wahrscheinlich Aethyl- oder Diäthylhydroxylamin gespalten; mit Schwefelsäure scheint die Zersetzung in etwas anderer Weise zu verlaufen. *O. H.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 801—802. — [2]) JB. f. 1885, S. 1733. — [3]) JB. f. 1896, S 1840. — [4]) Ber. 30, 2053—2057. — [5]) JB. f. 1876, S. 679; Ber. 8, 1077. — [6]) J. pr. Chem. [2] 54, 18.

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Ludwig Knorr. Ueber den Amidoäthylalkohol (1-2-Aethanolamin), über das Diäthanolamin und das Triäthanolamin [1]). — Amidoäthylalkohol ist durch Wurtz [2]) und Gabriel [3]) nur in seinen Salzen bekannt geworden. Dem Verfasser gelang es, bei Wiederholung der Wurtz'schen Versuche die drei Aethanolamine in reinem Zustande zu isoliren. Aethylenoxyd wird unter Kühlung in überschüssiges starkes Ammoniakwasser eingetragen und die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen. Je gröfser der Ueberschufs des Ammoniaks ist, desto mehr Mono- und desto weniger Triäthanolamin bildet sich. Aus der Lösung lassen sich die drei Basen durch fractionirte Destillation (von 200° an unter vermindertem Druck) abscheiden. Die Darstellung derselben aus Aethylenchlorhydrin ist umständlicher und schwieriger. Das *Aethanolamin* $H_2N.CH_2.CH_2OH$ ist ein farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem, an Aethylendiamin erinnerndem Geruch. Es zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an; es zerstört die Epidermis, und seine Dämpfe rauchen an feuchter Luft. Es siedet unter 757 mm Druck bei 171° und besitzt eine der Formel entsprechende Dampfdichte; spec. Gew. $d^{20}_{4} = 1{,}022$. Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Aethanolamin in jedem Verhältnifs; es löst sich dagegen sehr schwer in Ligroin und Benzol, etwas leichter in Chloroform; 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Aether. Das *Chloraurat* $C_2H_4(OH)NH_3Cl.AuCl_3$ krystallisirt in optisch zweiaxigen, sehr leicht löslichen Nadeln und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190°. Ein schwer lösliches Salz bildet das Aethanolamin mit der „*Pikrolonsäure*" (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon). Das *pikrolonsaure Aethanolamin* $C_2H_7NO.C_{10}H_8N_4O_5$ krystallisirt in büschelförmig verwachsenen, gelben Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 225°, löst sich schwer in Wasser, in 100 Thln. heifsem und 400 bis 500 Thln. kaltem Alkohol. Das *Dibenzoylderivat* $C_7H_5O.NH.C_2H_4.O.C_7H_5O$ krystallisirt in dünnen Blättchen vom Schmelzp. 76°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. *Diäthanolamin* $HN(C_2H_4OH)_2$ ist ein wasserhelles, dickflüssiges Oel vom spec. Gew. $d^{20}_{4} = 1{,}0966$ und dem Siedep. 270° unter 748 mm Druck.

---

[1]) Ber. 30, 909—921; Berichtigung S. 1492. — [2]) JB. f. 1859, S. 493; f. 1861, S. 507. — [3]) JB. f. 1888, S. 979, 985.

Beim Abkühlen erstarrt es zu einer faserig-krystallinischen Masse, welche bei 28° schmilzt und an der Luft zerfliefst. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs mischbar, sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und Aether, leichter in Chloroform. Das *Goldchloriddoppelsalz* $C_4H_{10}O_2 . NH_2 . AuCl_4$ krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln und schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 122°. Das *Pikrat* $C_4H_{10}O_2 . NH . C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 109 bis 110°. Das *pikrolonsaure Salz* $C_4H_{10}O_2 . NH . C_{10}H_8N_4O_5$ bildet kurze, gelbe, optisch zweiaxige Prismen, die sich bei 216° nach vorhergehender Bräunung zersetzen und sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das *Tribenzoylderivat* $C_7H_5O . N : (C_2H_4O . C_7H_5O)_2$ wurde nicht krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen mit 70 proc. Schwefelsäure auf 160° geht das Diäthonalamin in *Morpholin*[1]) $NH(C_2H_4)_2O$ über. — *Triäthanolamin*[2]) $N(CH_2 . CH_2OH)_3$ ist ein in der Kälte zähflüssiges, in der Hitze leichtflüssiges, hell weingelbes Oel, das sich an der Luft allmählich dunkler färbt, bei 20° das spec. Gew. 1,1242 besitzt und unter 150 mm Druck bei 277 bis 279° siedet. Es zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Diäthanolamin. Auf Zusatz von Aetzkali zur wässerigen Lösung scheidet sich allmählich ein Kalisalz in feinen Nadeln aus. Das *Hydrochlorid* $C_6H_{15}O_3NHCl$ ist schwerer löslich in Wasser, als die beiden anderen Hydrochloride, und unlöslich in Alkohol; es schmilzt bei 177°. Das *Platinchloriddoppelsalz* $(C_6H_{15}O_3NH)_2PtCl_6$ krystallisirt aus Weingeist in wasserfreien Säulen und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 118 bis 119°. Das *Chloraurat* $C_6H_{15}O_3NH . AuCl_4 + H_2O$ bildet charakteristische vierseitige Blättchen; das getrocknete Salz schmilzt bei 77 bis 78°, das wasserhaltige etwas tiefer. Das *Pikrat* $C_6H_{15}O_3N . C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, die unter Sintern bei 126 bis 127° schmelzen und sich in Wasser und Alkohol erheblich schwerer lösen, als die Pikrate von Mono- und Diäthanolamin. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. kalten Alkohols. *Tribenzoyltriäthanolamin* $N(CH_2 . CH_2 . O . C_7H_5O)_3$ ist ein zähflüssiger Syrup.

O. H.

Oscar Piloty und Otto Ruff. Ueber die Reduction des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxyacetons[3]).

---

[1]) Ber. 22, 2084. — [2]) Vgl. Wurtz, JB. f. 1861, S. 508. — [3]) Ber. 30, 1656—1665.

— Bei der Reduction einer Lösung von tertiärem Nitroisobutylglycerin (10 g)[1]) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (45 g) in 300 ccm Wasser mit 360 g 2,5 proc. Natriumamalgam bei 0° entsteht *tertiäres Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin (Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3)*, $(CH_2OH)_3C(NHOH)$, das aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten, spitzen Prismen mit schrägen Endflächen krystallisirt und bei 140° (corr.) schmilzt. Die Verbindung bräunt Curcuma und fällt aus den Lösungen der meisten Metallsalze die Hydroxyde. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Ihr *Oxalat*, $[(CH_2OH)_3C.NH(OH)]_2 C_2O_4H_2$, bildet zarte, schillernde Blättchen, die bei etwa 141° unter Zersetzung schmelzen, ihr *Pikrat*, $(CH_2OH)_3C.NH(OH).C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Essigester in kurzen Prismen vom Schmelzp. 113 bis 114° (corr.). Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung des β-Hydroxylaminderivates in Normalsalzsäure bildet sich die *Nitrosoverbindung*, $(CH_2OH)_3C.N(NO).OH$, die aus Alkohol in ziemlich derben rhombischen Tafeln krystallisirt und gegen 147° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Ihr *Bleisalz*, $[(CH_2OH)_3C.N(NO)O]_2Pb$, krystallisirt aus wenig Wasser in weifsen Nadeln, ihr *Methylester*, $(CH_2OH)_3C.N(NO).OCH_3$, scheidet sich beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösung in Säulchen oder Stäbchen vom Schmelzp. 158 bis 160° (corr.) aus. Quecksilberoxyd führt das Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3 in alkoholischer Lösung in *Dioxyacetoxim (Oxim des Dioxyacetons)*, $(CH_2OH)_2C:NOH$, über, nach der Gleichung: $(CH_2OH)_3CNH(OH) + 2O = (CH_2OH)_2C:NOH + HCOOH + H_2O$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in spitzen Pyramiden vom Schmelzp. 84° (corr.), sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme oder nach dem Kochen mit Säuren und liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin ein *Osazon*, $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$ (gelbe Blättchen vom Schmelzp. 131°), das mit dem von E. Fischer und Tafel[2]) aus Glycerose erhaltenen identisch ist. Dasselbe Dioxyacetoxim läfst sich auch aus *Glycerose* (alkoholisch-ätherische Lösung) und Hydroxylamin (alkoholische Lösung) darstellen. Mit Natriumamalgam und Eisessig nach dem Verfahren von Tafel[3]) und Goldschmidt[4]) reducirt, liefert das Dioxyacetoxim nicht das erwartete Amin, sondern hauptsächlich *Isopropylamin*. Es ist dies der erste Fall, bei welchem durch Natriumamalgam in der Zuckergruppe die Alkoholgruppen durch

---

[1]) Compt. rend. **121**, 210 (L. Henry). — [2]) JB. f. 1887, S. 2246. — [3]) JB. f. 1886, S. 681. — [4]) Daselbst, S. 1902.

Wasserstoff zersetzt wurden. Das *Amin des Dioxyacetoxims*, $(CH_2OH)_2CH.NH_2$, entsteht aus dem Dioxyacetoxim durch Einwirkung von Natriumamalgam und Aluminiumsulfat neben etwas Isopropylamin und Ammoniak. Das Chlorhydrat dieses Amins, $(CH_2OH)_2CH.NH_2.HCl$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in ziemlich hygroskopischen Blättchen vom Schmelzp. 95 bis 97°. — Aus dem Henry'schen Nitroisobutylglycerin läfst sich nach diesem Verfahren das *Aminoisobutylglycerin* erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 167,5°. *Se.*

Oscar Piloty und Otto Ruff. Ueber einige Aminoalkohole der Fettreihe [1]). — *Tertiäres Isobutylglycol-β-hydroxylamin* (Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3), $(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH.OH$, entsteht durch Reduction einer Lösung von Nitroisobutylglycol (10 g) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (34,4 g) in Wasser (300 ccm) mit 2,5 proc. Natriumamalgam (285 g) bei 0°. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol-Aether in flachen, an den Enden zugeschärften Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 122 bis 123° (corr.) schmelzen und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduciren. Dieses Alkylhydroxylamin hat alle charakteristischen Eigenschaften einer Base, sein *Pikrat*, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3)NH.OH].C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 134°, das *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3)NH.OH]_2C_2O_4H_2$, krystallisirt aus Alkohol in derben, quadratischen, sehr hygroskopischen Säulen vom Schmelzpunkt 95 bis 96°. Bei der Oxydation des Methylhydroxylaminopropandiols mit Quecksilberoxyd läfst sich ein *Acetylcarbinoloxim*, $(HO.CH_2)(CH_3)C=N.OH$, erhalten, das mit dem aus Acetylcarbinol [2]) gewonnenen Oxim identisch ist, sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst und aus heifsem Chloroform in Prismen vom Schmelzp. 71° (corr.) krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure im Wasserbade geht dieses Oxim in *Methylglyoxalosazon*, $C_{15}H_{16}N_4$ [3]), über. Dieses Osazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Von den bisher wenig gekannten *Aminoalkoholen* konnte das *Aminoisobutylglycerin* und das *Aminoisobutylglycol* in freiem Zustande isolirt, das *Aminoglycerin* bis jetzt aber nur in wässeriger Lösung und in Form seiner Salze gewonnen werden. Diese Aminoalkohole sind sehr beständige Verbindungen, ihre gröfstentheils hygroskopischen Salze

---

[1]) Ber. 30, 2057—2068. — [2]) JB. f. 1872, S. 457; f. 1881, S. 505. — [3]) JB. f. 1887, S. 1159; f. 1888, S. 1368.

sind in Wasser sehr leicht löslich, ihre Sulfate und Oxalate sind in absolutem Alkohol schwer löslich. Das *Chlorid* des *Aminoglycerins*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]HCl$, wird bei der Reduction einer Lösung von Dioxyacetonoxim (5 g) und krystallisirtem Aluminiumsulfat (83,6 g) in Wasser (600 ccm) mit 2,5 proc. Natriumamalgam (650 g) bei 0° gewonnen. Aufserdem bilden sich Ammoniak und Isopropylamin [1]). Das sehr hygroskopische *Sulfat*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]_2.H_2SO_4$, krystallisirt aus ganz absolutem Alkohol in derben Blättchen, das charakteristische *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_2CH.NH_2]_2C_2O_4H_2$, aus wenig verdünntem Alkohol in zarten, schillernden Blättchen. — *Tertiäres Isobutylglycerylamin (Methylol-2-amino-2-propandiol-1,3)*, $(CH_2.OH)_3C.NH_2$, läfst sich aus der wässerigen Lösung seines Jodhydrats (siehe unten) durch Digeriren mit Bleihydroxyd gewinnen. Das Jodblei wird durch absoluten Alkohol vollends abgeschieden, das gelöste Bleihydroxyd mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Man erhält so das gesuchte Amin in langen, derben Spiefsen. Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich, sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° und läfst sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Das *Jodhydrat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]HJ.+{}^1/_2C_2H_5,OH$, bildet sich bei der Reduction des Nitroisobutylglycerins mit rauchender Jodwasserstoffsäure. — Es krystallisirt aus Alkohol in stark lichtbrechenden Krystallen von theilweise octaëdrischem Habitus und schmilzt bei 188 bis 189°. Das *Chlorhydrat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]HCl$, läfst sich am besten durch Reduction des Nitroisobutylglycerins mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus 95 proc. Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden, sechsseitig ausgebildeten Blättchen vom Schmelzp. 149°, aus Wasser in grofsen, dicken, durchsichtigen Tafeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche *Sulfat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]_2H_2SO_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, sechsseitigen, bei 167° schmelzenden Blättchen, das in Alkohol schwer lösliche *Oxalat*, $[(CH_2.OH)_3C.NH_2]_2C_2O_4H_2$, scheidet sich aus mäfsig verdünntem Alkohol in anscheinend monoklinen Nadeln ab, die sich bei etwa 188° lebhaft zersetzen. Natriumnitrit wirkt auf das Chlorhydrat des Methylolaminopropandiols in der Kälte unter Bildung des Aminnitrits ein. Dasselbe zersetzt sich beim Kochen unter lebhafter Gasentwickelung, die Isolirung des entsprechenden Alkohols gelang jedoch nicht. Beim sechsstündigen Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1557.

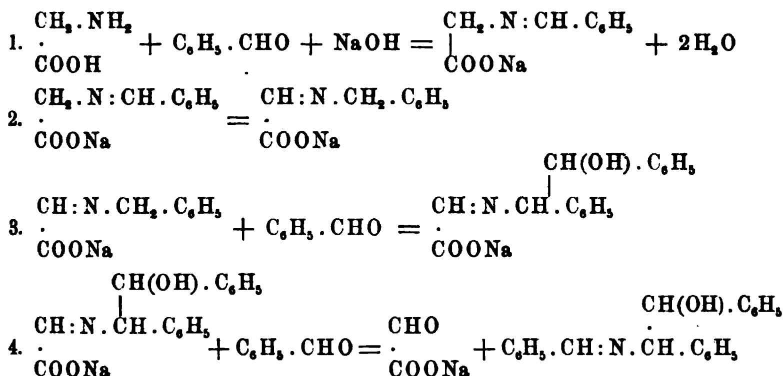
und Eisessig auf dem Wasserbade entsteht das *Triacetylmethylolaminopropandiolchlorhydrat*, $[(CH_2 . OCO\,CH_3)_3\,C . NH_2]\,HCl$, das aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether in dünnen, biegsamen Nadeln oder compacten Prismen von rhombischem Habitus und dem Schmelzp. 132 bis 133° krystallisirt. Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Kochen bildet sich aus diesem triacetylirten Aminchlorhydrat ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel, das wohl als das *triacetylirte Isobutylglycerin* aufzufassen ist. Beim Destilliren im Vacuum zerfällt dieses Oel unter Abspaltung von Essigsäure in einen *diacetylirten inneren Aether des Isobutylglycerins*, $(CH_2\,OCO\,CH_3)_2\,C\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle$, eine dicke, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit, die unter 20 mm Druck bei 174 bis 176° destillirt. Neben der vorstehend beschriebenen Triacetylverbindung bildet sich bei der erwähnten Reaction auch die *Tetraacetylverbindung*, $(CH_2 . OCO\,CH_3)_3\,CNH(COCH_3)$. Dieselbe kann im Gegensatz zu der Triacetylverbindung aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen ausgesalzen werden; sie bildet mit Chlorwasserstoffsäure kein Salz mehr und krystallisirt aus Wasser in derben, breiten, aus Aether in langen, äufserst feinen Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. — Das *tertiäre Isobutylglycolamin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1.3)*, $(CH_2\,OH)_2\,C(CH_3)NH_2$, läfst sich durch Zerlegen seines Chlorhydrats mit Bleihydroxyd gewinnen. Die Base ist ein Syrup, der beim Stehen im Vacuum nicht krystallisirt und unter 16,5 mm Druck bei 154° unter starker Zersetzung siedet. Das Destillat erstarrt sofort zu einer krystallinischen Masse, die sich jedoch nicht ganz von ihrem Feuchtigkeitsgehalte befreien läfst, ihre Lösung reagirt stark alkalisch, löst Kupferhydroxyd mit intensiv blauer Farbe und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Ihr *Oxalat*, $[(CH_2 . OH)_2\,C . (CH_3) . NH_2]_2\,(COOH)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, flachen, rhombischen, nicht hygroskopischen Nadeln, das *Sulfat*, $[(CH_2\,OH)_2\,C(CH_3) . NH_2]_2 . H_2SO_4$, in langen, scharf zugespitzten, sehr hygroskopischen Nadeln, das durch Reduction des Nitroisobutylglycols mit Zinn und Salzsäure gewonnene *Chlorid*, $[(CH_2\,OH)_2\,C(CH_3) . NH_2]\,HCl$, scheidet sich aus Alkohol-Aether in langen, gut ausgebildeten, prismatischen, sehr hygroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 91 bis 92° ab. *Se.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber eine anscheinend allgemeine Reaction der α-Amidosäuren von der Formel $R . CH(NH_2) . CO_2H$ [1].

---

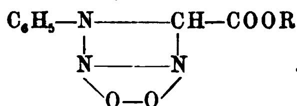
[1]) Ber. 30, 2896—2899.

— Verfasser hat in einer früheren Abhandlung [1]) die Bildung des Benzylidenisodiphenyloxäthylamins aus Glycocoll bei Einwirkung von Benzaldehyd erwähnt. Für diese eigenthümliche Reaction nimmt er folgende Reactionsphasen an:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so müssen auch andere Amidosäuren, welche die Gruppe $=CH.NH_2$ enthalten, bei Einwirkung von Benzaldehyd dasselbe Endproduct geben. Wie Verfasser bei Asparaginsäure, Leucin und Tyrosin gefunden hat, ist dieses in der That der Fall. Die untersuchten Reactionen unterscheiden sich in Bezug auf Zeitdauer und bezüglich der Ausbeute, aber bei allen entsteht das bei 131° schmelzende Benzylidenisodiphenyloxäthylamin. Die Reste der angewandten Amidosäuren müssen sich gemäſs obiger Gleichung in Form der zugehörigen Ketonsäuren in den alkalischen Laugen vorfinden. Es ist Verfasser noch nicht gelungen, dieselben resp. ihre Condensationsproducte abzuscheiden. *Ht.*

M. Z. Jovitschitsch [2]) beschrieb in einer kurzen Mittheilung den Oximidophenylglycinester und dessen Verhalten gegen salpetrige Säure. Die Verbindung, aus Anilin und Chloroximidoessigsäureester in ätherischer Lösung dargestellt, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5NHC(NOH)COOR$ (Schmelzp. 109°); durch salpetrige Säure wird sie in eine Nitrosoverbindung (Schmelzp. 169°) verwandelt, deren Verhalten folgende Formel wahrscheinlich macht:



---

[1]) Ber. 30, 1527. — [2]) Daselbst, S. 2426—2431.

Es wäre demnach unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms Ringschlufs eingetreten. Das Product läfst sich durch verdünntes Alkali unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung verseifen, es entsteht die in hellgelben Nädelchen krystallisirende, alkalibeständige Muttersubstanz von der Zusammensetzung $C_7H_7N_3O_2 + H_2O$ (Schmelzp. gegen 206°). *Dd.*

Edmund C. Shorey. Das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohres [1]). — Im Jahre 1894 gab W. Maxwell an, dafs im Zuckerrohrsaft Asparagin enthalten sei. Verfasser fand nun, dafs das hauptsächlichste Amid im Zuckerrohr nicht Asparagin, sondern *Glycocoll* ist, das bisher in Pflanzen überhaupt noch nicht angetroffen wurde. Die Isolirung der Aminosäure geschah auf folgende Weise. Der durch Pressen erhaltene Saft wurde mit basisch essigsaurem Blei in kleinem Ueberschufs gefällt, das Filtrat mit einer sauren Lösung von Mercurinitrat versetzt und, wenn es stark sauer war, mit Natronlauge auf schwach saure Reaction gebracht. Der weifse, flockige Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelquecksilber unter wiederholter Neutralisation mit Ammoniak zum dünnen Syrup eingedampft. Die bald ausgeschiedenen Krystalle wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die Krystalle waren monokline vierseitige Tafeln oder Prismen, von glasigem Ansehen, sehr hart; sie knirschten zwischen den Zähnen und schmeckten süfslich. Die Lösung derselben ist optisch unwirksam. Da das Glycocoll die nämliche procentische Zusammensetzung besitzt, wie das mit 1 Mol. Wasser krystallisirte Asparagin, so dienten zur Unterscheidung hauptsächlich die Reactionen beider Verbindungen. Asparagin entwickelt schon mit verdünnter Kalilauge beim Erwärmen Ammoniak und erzeugt Asparaginsäure. Glycocoll wird nur von concentrirter Lauge unter Ammoniakentwickelung zersetzt; in der Lösung finden sich dann Oxalsäure und *Blausäure*. Letztere entsteht auch beim Erwärmen des Glycocolls mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Benzoësäure im geschlossenen Rohr liefs sich das Amid aus Zuckerrohrsaft in Hippursäure überführen. Das Glycocoll ist im Zuckerrohr in jedem Wachsthumsstadium enthalten; junge Schöfslinge enthalten mehr davon, als reifes Rohr. In der Mutterlauge des Glycocolls finden sich noch kleine Mengen anderer schwer krystallisirender Stickstoffverbindungen; jedoch ist das Glycocoll das hauptsächlichste Amid des Zuckerrohres. Letzteres enthält

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 881—889.

übrigens höchstens 0,08 Proc. und wahrscheinlich oft weniger als 0,02 Proc. „Amidstickstoff“. Die Auffindung des Glycocolls im Zuckerrohr und die Thatsache, dafs es mit Asparagin verwechselt worden war, legen die Möglichkeit nahe, dafs Amidoessigsäure auch in anderen Gramineen vorkommen könne, wodurch das Vorhandensein der Hippursäure im Harn der Herbivoren eine Erklärung fände. Das Ammoniak, welches sich beim Kochen von Zuckerrohrsaft entwickelt, kann nicht, wie man bisher glaubte, von Asparagin kommen, sondern nur von Eiweifsstoffen. Glycocoll wird unter diesen Umständen nicht zersetzt; es geht in die Abfallmelasse, wo sich reichliche Mengen davon finden. Ein Hindernifs für die Krystallisation des Zuckers bildet es nicht; dieses ist aber auch nicht in Gummiarten zu suchen, sondern nach des Verfassers Ansicht in einem gelatinbildenden Proteïd. *O. H.*

Ellen P. Cook. Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässerigen Lösungen [1]). — Die Untersuchungen des Verfassers über die optische Drehung der Asparaginsäure in wässeriger Lösung ergeben folgende Resultate: Bei 20° wurde in Uebereinstimmung mit Marshall $[\alpha]_D = + 4,67$ bis $5,32^0$ gefunden. Die Rechtsdrehung nimmt mit steigender Temperatur immer mehr ab. Bei 75° ist Inactivität der Lösung eingetreten. Sodann folgt wachsende Linksdrehung. Bei der Temperatur 20° zeigt eine 4 proc. Lösung von Asparaginsäure, mit 1 bis 13 Mol. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 1 Mol. Asparaginsäure angesäuert, starke Rechtsdrehung. $[\alpha]_D^{20^0} = + 25$ bis 34^0. Eine 2,5 proc. Lösung, mit 2 bis 3 Mol. Ammoniak oder Natriumhydrat auf 1 Mol. Asparaginsäure, giebt $[\alpha]_D^{20^0} = - 9,1$ bis $10,4^0$. *v. Lb.*

Hugo Schiff. Ueber Polyaspartsäuren [2]). — Durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im Kohlensäurestrom hat Schaal [3]) zwei Verbindungen erhalten, die nach folgenden Gleichungen gebildet werden:



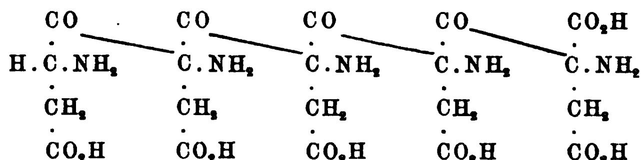
$$4\,C_4H_7NO_4 = C_{16}H_{14}N_4O_9 + 7\,H_2O$$
$$8\,C_4H_7NO_4 = C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 15\,H_2O.$$

Ueber die Constitution dieser Verbindungen war nichts bekannt. Verfasser hat das Problem zu lösen versucht. Die Verbindungen werden am leichtesten erhalten durch Erhitzen trockener Asparaginsäure auf 190 bis 200°. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. Beim Auskochen mit Wasser bleibt das Octoanhydrid zurück, während das Tetraanhydrid sich aus der Lösung als feines Pulver

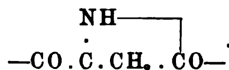
---

[1]) Ber. 30, 294—297; identisch mit Chem. Centr. 68, II, 894. — [2]) Ber. 30, 2449—2459. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 157, 26; JB. f. 1871, S. 738.

abscheidet. Aufserdem wurden aus der eingeengten Lösung zwei neue Verbindungen, *Tetraspartsäure*, $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$, und *Octaspartsäure*, $C_{32}H_{42}N_8O_{25}$, erhalten. Die Anhydride bezeichnet Verfasser als *Tetraspartid* und *Octaspartid*. Ueber deren Zusammensetzung und Eigenschaften konnte er die Angaben von Schaal vollkommen bestätigen. Die Aspartide verbinden sich nicht mit Säuren, lösen sich aber sehr leicht in Alkalien. Die Lösungen enthalten die Salze der genannten Polyaspartsäuren. Das Octaspartid giebt ein *Octokaliumsalz*, $C_{32}H_{34}K_8N_8O_{25} + aq$, sowie ein entsprechendes Ammonium- und Kupfersalz. Mit Ammoniak und Silbernitrat entsteht aber ein *Tetrasilbersalz*, $C_{32}H_{30}Ag_4N_8O_{21}$. Mit Phenylhydrazin und Anilin vereinigt sich Octaspartid additionell. Das Tetraspartid verbraucht in gelinder Wärme zur Lösung und Neutralisation 3 Mol. Kalihydrat, das vierte Molekül wird erst beim Kochen aufgenommen. Das *Kupfersalz* entspricht der Formel $C_{16}H_{18}Cu_2N_4O_{13}$. Verfasser bespricht dann die Constitution dieser Verbindungen und kommt nach ausführlicher Ueberlegung zu folgender Formel für die Octaspartsäure:



Durch ein ähnliches Zusammentreten von 8 Mol. Asparagin entstände Octaspartsäure. In den Polyaspartiden nimmt Verfasser eine Anhydridbildung zwischen Amidogruppe und Carboxylgruppe desselben Säurerestes an in der Art der Lactambildung. Sie enthielten also die an einander verketteten Gruppen



Die von Grimaux [1]) beim Schmelzen von Octaspartid mit Harnstoff erhaltene colloidale Verbindung war eine Octaspartsäure, welche zwei Aspartureïdgruppen enthält. Verfasser weist schliefslich auf die Möglichkeit hin, dafs diese Polyaspartsäuren eine wichtige Rolle bei den physiologisch-chemischen Processen in Pflanzenkörpern spielen. *Ht.*

R. Stoermer u. W. Pogge [2]) berichteten *über disubstituirte Amidoacetone* [3]). *Dipropylamidoaceton*, $(n{-}C_3H_7)_2{-}N{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$,

[1]) JB. f. 1882, S. 1131. — [2]) Ber. 29, 866. — [3]) Vgl. R. Stoermer und O. Dzimski, Ber. 28, 2220.

entsteht durch langsames Hinzufügen von 1 Mol. Chloraceton zu einer Lösung von 2 Mol. Dipropylamin im gleichen Volumen Aether. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade saugt man den dicken Brei des salzsauren secundären Amins ab, wäscht mit Aether und destillirt das gesammte Filtrat mit Wasserdampf. Das Uebergegangene macht man stark alkalisch, hebt die ätherische Schicht ab und trocknet mit Kaliumcarbonat. Beim Fractioniren geht die neue Base bei 188° über; frisch destillirt, ist sie gelblich, nach einiger Zeit wird sie braun. Ihr Geruch ist stark kratzend und basisch; sie löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether, relativ schwer in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung, sowie Silberlösung schon in der Kälte; Ausbeute 88 Proc. der Theorie. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{20}NOCl$, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weifse, glänzende, etwas hygroskopische Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{19}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in Form breiter rothbrauner Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und zwischen 175 bis 176° schmelzen. Das *Chloraurat*, $C_9H_{19}NO . HCl . AuCl_3$, fällt als bald zu kleinen, goldgelben Blättchen erstarrendes Oel; löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, etwas in Aether, schmilzt es zwischen 95 bis 96°. Das *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}NO . J$, krystallisirt aus Alkohol in schönen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 234°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Oxim*, $(C_3H_7)_2N-CH_2-C(NOH)-CH_3$, ist ein nicht krystallisirendes Oel; ebenso das *Hydrazon*, $C_{15}H_{25}N_3$. Beim Erwärmen der Base mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid, versetzt mit essigsaurem Natrium, erhält man das *Semicarbazon*, $(C_3H_7)_2N-CH_2-C(N-NH-CO-NH_2)-CH_3$, welches auf Zusatz von Natronlauge zum Reactionsgemisch in weifsen Flocken ausfällt. Es löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, aus welchem es als ein mikrokrystallines Pulver vom Schmelzp. 110° hinterbleibt. — *Methylpropylamidoaceton*, $(CH_3)N(C_3H_7)-CH_2-CO-CH_3$, bildet sich durch Verdrängung einer Propylgruppe des Dipropylamidoacetons durch Methyl nach der Methode von A. W. v. Hofmann[1]). Zweckmäfsig wird das Jodmethylat in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd behandelt und die entstandene Lösung des Ammoniumhydroxydes destillirt. Das basische Destillat neutralisirt man mit Salzsäure, verdunstet den Alkohol, und entzieht die mit Natronlauge frei gemachte Base der Flüssigkeit vermittelst Aether. Nach dem Uebertreiben

---

[1]) Ber. 14, 494.

des letzteren siedet die Base glatt bei 129°. Ihr Geruch ist stark basisch und erinnert an Pfefferminz; sie mischt sich mit Alkohol und Aether und löst sich merklich in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in schönen rothbraunen Nadeln, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Aether nicht löslich sind; Schmelzp. 169 bis 170°. — Bei der Darstellung des *Diisobutylamidoacetons*, $(C_4H_9)_2N{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$, verwendet man nur die Hälfte Aether vom Volumen dieses Amins; es siedet zwischen 206 bis 207°. Frisch destillirt, ist es fast farblos; nach einiger Zeit wird es gelb, aber lange nicht in dem Maſse, wie die niederen Homologen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, riecht höchst unangenehm und besitzt stark reducirende Eigenschaften; Ausbeute von 90 Proc. der berechneten; spec. Gew. 0,8735 (17°). Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{23}NO.HCl)_2.PtCl_4$, bildet (aus Alkohol) ein feines, gelbbraunes Krystallmehl, löslich in Wasser, weniger in Alkohol; Schmelzp. 176 bis 177°. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{23}NO.HCl.AuCl_3$, ein bald erstarrendes Oel, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, gelben Nadeln vom Schmelzp. 145°; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HCl$, fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Base als dicker Krystallbrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure, schmilzt es bei 276°[1]). Das *Bromhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HBr$, entsteht ebenfalls beim Versetzen der Base mit concentrirter Bromwasserstoffsäure als Krystallbrei; aus verdünntem Alkohol erhält man es als weiſse, glänzende, in Wasser leicht lösliche Blätter vom Schmelzp. 279°. Das *Jodhydrat*, $C_{11}H_{23}NO.HJ$, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form weiſser, glänzender Schuppen vom Schmelzp. 281°; es löst sich leicht in Wasser. Das *Jodmethylat*, $C_{12}H_{26}NOJ$, bildet sich mit groſser Energie beim Zusammenbringen der Componenten; nach wenigen Augenblicken schieſst es in kleinen, glänzenden Krystallen an; leicht löslich in Wasser und Alkohol; Schmelzp. 288°. Oxim und Phenylhydrazon lassen sich in festem Zustande nicht erhalten. Das *Semicarbazon*, $C_{12}H_{26}N_4O$, analog dem oben beschriebenen gewonnen, ist ein mehr oder weniger mikrokrystallines Pulver. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas in Benzol, Petroläther, sowie Aceton, schwer in Wasser; Schmelzp. 132°. — *Methyl-*

[1]) Die *Halogenbestimmung* dieser Salze läſst sich, sofern die Salze nicht hygroskopisch sind, durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator ausführen.

butylamidoaceton, $(CH_3)N(C_4H_9)$–CH_2–CO–CH_3, durch Spaltung des entsprechenden Ammoniumhydroxydes (siehe oben) dargestellt, siedet zwischen 154 und 155°, mischt sich mit Alkohol, Aether und ist schwer löslich in Wasser. Es riecht weniger unangenehm, wie die Dibutylverbindung. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NO.HCl)_2$ $.PtCl_4$, krystallisirt in feinen rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°, etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — *Diisoamylamidoaceton*, $(C_5H_{11})_2N$–CH_2–CO–CH_3, wie die übrigen Homologen erhalten, siedet zwischen 219 bis 220°. Frisch destillirt, ist es farblos; es färbt sich allmählich jedoch gelb bis braun. Die Löslichkeitsverhältnisse sind den übrigen Verbindungen analog; nur in Wasser ist es schwer löslich. Das specifische Gewicht ist 0,8911 (17°); Ausbeute 85 Proc. der Theorie. Fehling'sche Lösung, Silber-, Gold- und Platinlösung werden reducirt; ein Chloroplatinat und Chloraurat ist deshalb nicht herstellbar. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HCl$, bildet sich schon mit verdünnter Salzsäure als dicker Krystallbrei. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in Form weifser, glänzender Blättchen, die in Wasser verhältnifsmäfsig schwer, in Alkohol leichter löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. *Bromhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HBr$ und *Jodhydrat*, $C_{13}H_{27}NO.HJ$, glänzende, weifse, in Wasser, leichter in Alkohol lösliche Schuppen, schmelzen ebenfalls oberhalb 290°. Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{30}NOJ$, kleine, weifse, glänzende Schuppen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol; Schmelzpunkt über 290°. Das *Oxim*, $C_{13}H_{28}N_2O$, krystallisirt aus Alkohol als kleine, weifse, glänzende Blättchen, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroin; das Phenylhydrazon ist ein Oel. Das *Semicarbazon*, $C_{14}H_{30}N_4O$, konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden; aus allen Lösungsmitteln resultirt ein mikrokrystallines Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, schwer in Wasser, wenig in Ligroin; es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt; Schmelzp. 166°. — *Methyl-i-amylamidoaceton*, $(CH_3)N(C_5H_{11})$–CH_2–CO–CH_3, entsteht in derselben Weise, wie die respectiven Propyl- und Butylverbindungen [1]. Es siedet zwischen 175 bis 176° und löst sich schwer in Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{19}NO.HCl)_2$ $.PtCl_4$, kleine, feine, in Wasser und Alkohol etwas lösliche Nadeln, zeigt den Schmelzp. 139 bis 140°. Bei dieser Base gelang es, auch den zweiten Amylrest durch „Methyl“ zu verdrängen; das

[1] Das abgespaltene, ölige Alkylen wurde hier besonders nachgewiesen; als ungesättigter Kohlenwasserstoff addirt es Brom.

gebildete *Dimethylamidoaceton* besafs den Siedep. 123°, dessen *Chlorplatinat* schmolz bei sehr langsamem Erhitzen bei 176°. — Die Gesetzmäfsigkeiten der physikalischen Constanten obiger Körper und ihrer niedrigen Homologen ergeben sich aus folgender Tabelle:

-Amidoaceton	Siedepunkt	Spec. Gew.	Schmelzpunkt des Pt-Salzes	Schmelzpunkt des Au-Salzes	Schmelzp. des Jodmethylats	Schmelzpunkt des HCl-Salzes	Schmelzpunkt des Oxims	Schmelzp. des Semicarbazons	Löslichkeit in Wasser
Dimethyl-	123°	—	176°	145—146°	168°	zerfliefsl.	99°	—	mischbar
Diäthyl-	155—156°	—	176°	Oel	hygrosk.	„	49°	—	„
Dipropyl-	188°	0,8337 (14°)	175—176°	95—96°	234°	„	Oel	110°	zieml. schwer
Diisobutyl-	206—207°	0,8735 (17°)	176—177°	145°	288°	276°	Oel	182°	schwer
Diisoamyl-	219—220°	0,8911 (17°)	—	—	über 290°	über 290°	über 290°	166°	„
Methylpropyl-	129°	—	169—170°	—	—	—	—	—	zieml. löslich
Methylbutyl-	154—155°	—	149—150°	—	—	—	—	—	schwer
Methylamyl-	175—176°	—	139—140°	—	—	—	—	—	„
Piperidoaceton	195—197°	0,9512 (14°)	192—193°	107—108°	126°	zerfliefsl.	104—105°	—	mischbar

Sm.

R. Stoermer und Fr. Prall. Ueber disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline [1]). — Beim Erhitzen von 1 Mol. Chloracetal mit 2 Mol. Diäthylamin auf 130° im geschlossenen Gefäfs entsteht chlorwasserstoffsaures Diäthylamin und *Diäthylamidoacetal* $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Diese Base ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, etwas fischig riechende Flüssigkeit, die bei 194 bis 195° siedet, sich leicht in Wasser löst und sich mit organischen Lösungsmitteln mischt. Spec. Gew. 0,863 bei 16°. Ammoniakalische Silberlösung wird bald in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung kaum in der Wärme. Das *Hydrochlorid* ist sehr zerfliefslich. Das *Pikrat* $C_{10}H_{23}NO_2.C_6H_3N_3O_7$ bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 97°, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Das *Jodmethylat* $(C_2H_5)_2(CH_3)NJ.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ krystallisirt in sehr hygroskopischen, bei 62° schmelzenden, weifsen Nadeln; das *Jodäthylat* $(C_2H_5)_3NJ.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ ist weniger hygroskopisch und schmilzt bei 78°. *Chlorwasserstoffsaurer Diäthylamidoacetaldehyd* $(C_2H_5)_2N.C_2H_3O.HCl$, nach E. Fischer's [2]) Angaben dargestellt, bildet zerfliefsliche, bei 111 bis 112° schmelzende Blättchen. Das *Golddoppelsalz* desselben $C_6H_{14}ONCl.AuCl_3$ krystallisirt in gelben Blättchen, schmilzt bei 96°, löst sich schwer in Wasser, kaum in Alkohol. Das *Platindoppelsalz* $2(C_6H_{14}ONCl).PtCl_4$ bildet gelbbraune, nadel- oder

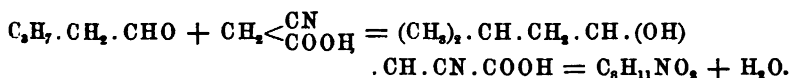
[1]) Ber. 30, 1504—1514. — [2]) Ber. 26, 92.

schuppenförmige Krystalle, schmilzt bei 156°, löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol. Das *Pikrat* $C_6H_{18}ON.C_6H_3N_3O_7$ besteht aus gelbgrünen, bei 104° schmelzenden Schuppen. — Durch Behandlung des oben erwähnten Jodmethylats mit Silberoxyd und Destillation des entstandenen Ammoniumhydroxydes wurde *Methyläthylamidoacetal* $(CH_3)(C_2H_5):N.C_2H_3(OC_2H_5)_2$ erhalten. Die Base ist eine wasserhelle, unangenehm riechende, bei 179 bis 180° siedende Flüssigkeit, welche sich gegen Lösungsmittel und Reagentien wie das Diäthylamidoacetal verhält. Das *Goldsalz* $C_9H_{22}O_2NCl.AuCl_3$ bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 61°, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Pikrat* $C_9H_{21}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ besteht aus gelben Blättchen, welche bei 89° schmelzen, sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, dagegen nicht in Petroläther lösen. — *Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid* $(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CHO$ ist krystallinisch, in Wasser und Alkohol sehr löslich und schmilzt bei 87 bis 88°. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{18}ONCl.AuCl_3$ bildet schwer lösliche, flockige, hellgelbe, bei 140° schmelzende Krystalle, das *Platindoppelsalz* $2C_8H_{18}ONCl, PtCl_4 + 2H_2O$ grofse, orangerothe Rhomboëder, welche sich zwischen 190 und 195° zersetzen und bei 198° zerfliefsen. Das *Pikrat* $C_8H_{18}ON.O.C_6H_2(NO_2)_3$ ist flockig, krystallinisch und schmilzt bei 204°. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser geht das Triäthylacetaldehydammoniumchlorid in *Aethylbetaïn* oder *Triäthylglycocoll* $(C_2H_5)_3\overline{N.CH_2.COO}$ über. Dieses besteht aus kleinen, weifsen, nur im Exsiccator haltbaren, an der Luft äufserst zerfliefslichen Krystallnadeln. Das *Golddoppelsalz* $(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CO_2H, AuCl_3$ krystallisirt aus Wasser in goldgelben Nadeln, schmilzt bei 211 bis 212°, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Das *Platindoppelsalz* $[(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CO_2H]_2PtCl_4 + 4H_2O$ schmilzt zwischen 110 und 112° in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 205 bis 206° unter Zersetzung. Bei der Reduction des Triäthyl-acetaldehydammoniumchlorids in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht neben Alkohol und Triäthylamin schwer zu isolirendes *Aethylcholin*, welches mit Platinchlorid ein in orangerothen Täfelchen krystallisirendes *Platindoppelsalz* $[(C_2H_5)_3NCl.CH_2.CH_2OH]_2PtCl_4$ bildet, das zwischen 212 und 216° unter Zersetzung schmilzt. — *Dipropylamidoacetal* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Chloracetal und Dipropylamin dargestellt, ist eine wasserhelle, bei 223° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,857 bei 15°. Mit organischen Lösungsmitteln ist es mischbar, in Wasser schwer

löslich; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Ammoniakalische Silberlösung wird erst beim Erwärmen leicht reducirt, Fehling'sche Lösung auch nicht bei längerem Kochen. Das *Pikrat* $C_{12}H_{27}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 47°. Das *Jodmethylat* $(C_3H_7)_2(CH_3)NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ besteht aus gelblich weißen Krystallen und schmilzt bei 79 bis 80°. Das *Jodpropylat* wurde nur als Syrup erhalten und zur Darstellung von *chlorwasserstoffsaurem Dipropylamidoacetaldehyd* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CHO.HCl$ verwendet. Dieser krystallisirt nach einigen Tagen und schmilzt bei 111 bis 112°. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{18}ONCl, AuCl_3$ schmilzt bei 73 bis 74°. Das *Pikrat* $C_8H_{17}ON.C_6H_3N_3O_7$ ist ein hellgelbes Krystallpulver und schmilzt bei 86°. Das *Semicarbazon* $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2$ ist eine starke Base, schmilzt bei 147°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. *Tripropyl-acetaldehydammoniumchlorid* $(C_3H_7)_3NCl.CH_2.CHO$, aus dem Jodpropylat dargestellt, bildet dicke, weiße Blättchen, die bei 95 bis 96° schmelzen, sich leicht in Wasser und schwerer in Alkohol lösen. Das *Golddoppelsalz* $C_{11}H_{24}ONCl, AuCl_3$ schmilzt bei 135°; das *Platindoppelsalz* $2C_{11}H_{24}ONCl, PtCl_4 + 4H_2O$ bildet braunrothe Nadeln, welche bei 110° in ihrem Krystallwasser erweichen und unter Zersetzung bei 180 bis 183° schmelzen. *Propylbetaïn* oder *Tripropylglycocoll* $(C_3H_7)_3\overline{N.CH_2.COO}$ ist außerordentlich hygroskopisch. Sein *Hydrochlorid* $(C_3H_7)_3NCl.CH_2.CO_2H$ bildet feine, weiße, bei 184° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Das *Golddoppelsalz* $C_{11}H_{24}O_2NCl, AuCl_3$ schmilzt bei 116°; das *Platinsalz* $(C_{11}H_{24}O_2NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet orangerothe hexagonale Krystalle, welche bei 90 bis 95° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und sich oberhalb 150° zersetzen. *Methylpropylamidoacetal* $(CH_3)(C_3H_7)N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ ist eine leicht bewegliche, bei 193 bis 195° siedende Flüssigkeit, in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Das *Golddoppelsalz* $C_{10}H_{24}O_2NCl.AuCl_3$ erstarrt nach längerer Zeit zu feinen, hellgelben Nadeln, die bei 38 bis 39° schmelzen. Das *Pikrat* $C_{10}H_{23}O_2N.C_6H_3N_3O_7$ bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 93°. *Methylpropylamidoacetaljodmethylat* $(CH_3)_2(C_3H_7)NJ.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ bildet derbe, rechteckige, an der Luft zerfließliche Krystalle. Durch Behandlung mit Silberoxyd und Destillation wird daraus *Dimethylamidoacetal* $(CH_3)_2N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ erhalten, das auch aus Chloracetal und Dimethylamin bereitet werden kann.

Es ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, intensiv nach Fischen riechende Flüssigkeit, die bei 170 bis 171° siedet und bei 7° das spec. Gew. 0,885 hat. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{20}O_2NCl.AuCl_3$ bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 78 bis 79°, das *Platindoppelsalz* $(C_8H_{20}O_2NCl)_2PtCl_4$ orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 92°. Das *Pikrat* $C_8H_{19}O_2N, C_6H_3N_3O_7$ fällt in feinen, gelben Nadeln aus und schmilzt bei 80°. Das *chlorwasserstoffsaure Salz* des *Dimethylamidoacetaldehyds* $(CH_3)_2N.CH_2.CHO$ konnte nur als bräunliche, zähe Masse erhalten werden. Das *Platindoppelsalz* $(C_4H_{10}ONCl)_2PtCl_4$ bildet Krystallnadeln vom Schmelzp. 121 bis 122°, das *Pikrat* $C_4H_9ON, C_6H_3N_3O_7$ grünlichgelbe, bei 96° schmelzende Kryställchen. *O. H.*

Ernst Strafsmann. Ueber die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und Propionaldehyd [1]. — Nach den Arbeiten von Fiquet und Bechert [2], Bechert [3] und Braun [4] waren bei der Condensation von Cyanessigsäure mit Aldehyden nicht Oxynitrilsäuren, sondern ungesättigte Nitrilsäuren zu erwarten. I. *Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd.* Gleichmolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd wurden im geschlossenen Rohr fünf bis sechs Stunden im Wasserbade oder mit noch besserem Erfolg im Salzwasserbade am Kühler ein bis zwei Stunden erhitzt. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Reactionsgemisch wurde nach Entfernung öliger Nebenproducte und nach dem Ansäuern mittelst Aether ein Oel extrahirt, das im Exsiccator zu Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisiren aus Aetherligroin sich als die *ungesättigte Säure* $C_8H_{11}NO_2$ erwiesen, weifse Nadeln, Schmelzp. 53°. Das *Silbersalz* ist unbeständig, das Calciumsalz in der Kälte beständig. Brom wird nicht addirt. Die Säure kann aus der eventuell als Zwischenproduct auftretenden Oxysäure durch Wasserverlust entstanden sein.



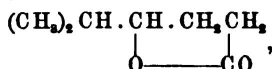
$$C_3H_7.CH_2.CHO + CH_2<^{CN}_{COOH} = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(OH)$$
$$.CH.CN.COOH = C_8H_{11}NO_2 + H_2O.$$

Durch die Verseifung mit 4 Mol. 10proc. Kalilauge erhält man statt der zugehörigen zweibasischen Säure deren Zersetzungsproducte, Isovaleraldehyd und Malonsäure, neben Ammoniak. Die Nitrilsäure spaltet analog der Cyanessigsäure beim Erhitzen wenig über 100°

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 722. — [2]) JB. f. 1892, S. 1686. — [3]) J. pr. Chem. 50, 1–28. — [4]) JB. f. 1896, S. 740.

CO_2 ab und giebt bei der Destillation im Vacuum eine wasserhelle Flüssigkeit, das *Isoheptennitril*, $C_7H_{11}N$, Siedep. 175°. Das Nitril addirt in Schwefelkohlenstofflösung Brom unter Bildung eines Dibromids, $C_7H_{11}N.Br_2$, perlmutterglänzende, weifse Blättchen, Schmelzp. 67°. Durch zwölfstündiges Kochen mit 3 Mol. 10 proc. Kalilauge wird das Nitril verseift. Die angesäuerte Lösung wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit Wasserdampf destillirt. A. Der ätherische Auszug des Destillates ergab als Rückstand ein brenzlich riechendes, saures Oel, eine *Isoheptensäure*, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 216 bis 217°. Die Identität mit der von Zanner[1]) erhaltenen β-γ-Isoheptensäure, $(CH_3)_2.CH.CH{=}CH.CH_2.COOH$, wurde aufser durch den Siedepunkt noch durch Ueberführung in *Isoheptolacton*



nachgewiesen. B. Der bei der Behandlung mit Wasserdampf bleibende Rückstand wurde nach Entfernung von Spuren von Schwefelsäure durch wenig Barytwasser eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblichweifse, harte Krystallmasse, die aus Aether-Ligroin in weifsen Blättchen krystallisirte, Schmelzp. 63 bis 64°. Die Verbindung war identisch mit der von Fittig und Feurer[2]) beim Kochen der β-γ-Isoheptensäure mit Kali erhaltenen *β-Oxyisoheptylsäure*, $C_7H_{14}O_3$. Bei der Verseifung des Nitrils mit dem vierfachen Volumen rauchender Salzsäure entsteht neben dem Lacton noch die β-γ-Isoheptensäure. Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs das Nitril als *β-γ-Isoheptennitril*, $(CH_3)_2.CH.CH{=}CH.CH_2.CN$, anzusehen ist. Die Constitution der Nitrilsäure, aus der es entstanden ist, kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:

$$1.\quad C_3H_7.CH_2.\underset{\beta}{CH}{=}\underset{\alpha}{C}<^{CN}_{COOH}$$

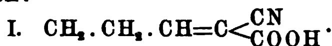
$$2.\quad C_3H_7.CH.\underset{\gamma}{CH}{=}\underset{\beta}{CH}.CH<^{CN}_{COOH}.$$

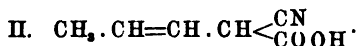
II. *Cyanessigsäure* und *Propionaldehyd.* Gleichmolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Propionaldehyd wurden im geschlossenen Rohr vier bis fünf Stunden im Wasserbade erhitzt und das Reactionsgemisch darauf mit Wasser verdünnt und mit Soda

---

[1]) Ann. Chem. 255, 86. — [2]) Daselbst 283, 143.

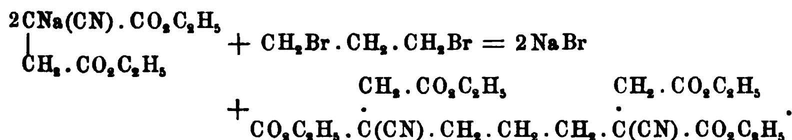
neutralisirt. Ein mit Aether extrahirtes Oel erwies sich als Methyläthylacroleïn. Aus den wässerigen Antheilen erhält man durch fractionirte Fällung und Extraction mit Aether eine Lösung, die nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblichweifse Krystallmasse zurückläfst, die aus Aether-Ligroin in weifsen Blättchen krystallisirt. Diese Nitrilsäure, $C_6H_7NO_2$, schmilzt bei 64 bis 65°, ist sehr hygroskopisch und addirt in Schwefelkohlenstoff kein Brom. Auch hier kann die Constitution durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:





Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht Propionaldehyd, Malonsäure und Ammoniak. Beim Erhitzen wird CO_2 abgespalten unter Bildung von Methylcyanid und Acetonitril neben einer bei 147 bis 150° siedenden, wasserhellen, betäubend riechenden Flüssigkeit, die begierig Brom addirt und sich als *Pentennitril*, C_5H_7N, erwies. Die Verseifung desselben konnte in Folge der geringen Ausbeute nicht durchgeführt werden. *Kb.*

L. Barthe. Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique [1]). — Es wurde die Einwirkung von Trimethylenbromid und Bromisobuttersäureester auf Cyanbernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat untersucht. Die Reaction findet im ersten Falle nach folgender Gleichung statt:

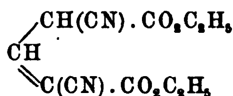


Der entstandene *Methylnitril-3-7-dimethylsäureäthylester-3-7-nonandisäureäthylester* schmilzt bei 69°, und siedet unter 75 mm Druck bei 215°. Aus Bromisobuttersäureester und Cyanbernsteinsäureester wurde der *Dimethylcyantricarballylsäureester*, $CO_2C_2H_5.C(CH_3)_2.C(CN)(CO_2C_2H_5).CH_2.CO_2C_2H_5$, eine ölige, unter 25 mm Druck bei 233 bis 235° siedende Flüssigkeit, erhalten. Die isomere symmetrische Verbindung ist vom Verfasser früher dargestellt worden. *Ht.*

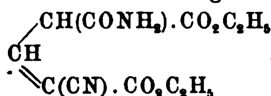
G. Errera. Derivate der Glutaconsäure [2]). — Wie Natriummalonsäureester sich mit Chloroform zu Dicarboxylglutaconsäureester umsetzt, so bildet sich in ganz analoger Weise aus Cyan-

[1]) Compt. rend. 125, 182—183. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 393—412.

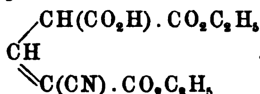
essigester, Chloroform und Natriumäthylat *α-γ-Dicyanglutaconsäureester*,



welcher in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 178 bis 179° krystallisirt. Zuerst resultirte die Natriumverbindung, aus der mit Salzsäure der Ester freigemacht wurde. Wird dieser mit Weingeist gekocht, so entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{16}N_2O_6$, die ein Monoamid darstellt, wahrscheinlich folgender Constitution:



Löst man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich *α-γ-Cyancarboxylglutaconsäureester*,



Die Säure kann mit Wasser aus der Lösung gefällt werden und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Lamellen vom Schmelzp. 191°. Wird das Amid mit 1 Mol. Natriumhydrat gekocht, so bildet sich das Natriumsalz der genannten Säure, während bei Anwendung zweier Moleküle ein Dinatriumsalz entsteht, aus welchem Essigsäure und Salzsäure nur ein Natriumatom herausnimmt. Aus dem so resultirenden Mononatriumsalze wird durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von Wasser die zugehörige freie zweibasische Estersäure erhalten, die aber sehr leicht Kohlendioxyd verliert und in *α-γ-Cyancarboxylvinylessigsäuremonoester*



$$CN.CH:CH.CH<^{CO_2H}_{CO_2C_2H_5} \quad \text{oder} \quad CO_2H.CH:CH.CH<^{CN}_{CO_2C_2H_5}$$

übergeht. Dieser schmilzt bei 179° und wird von Brom nicht in ein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, *α-Brom-α-γ-cyancarboxylvinylessigsäuremonoester*, verwandelt. Mit Kaliumhydrat gekocht, liefert der unsubstituirte Ester ein *Dikaliumsalz*, $CN.CH:CH.CH(CO_2K)_2$. Die entsprechende durch Salzsäure frei gemachte Säure ist unbeständig und wird schon durch kochendes Wasser unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt: $CN.CH:CH.CH(CO_2H)_2 = CN.CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2$. Die hierbei gebildete *γ-Cyanvinylessigsäure* (Schmelzp. 185 bis 186°) wurde nur in kleinen Mengen erhalten und konnte deswegen nicht genauer untersucht werden. *Ht.*

Säureamide.

Wilhelm Eschweiler. Ueber die Constitution der Säureamide [1]. — Für die Säureamide kommen bekanntlich zwei Formeln in Betracht:



Die beiden Formen werden gewöhnlich als desmotrop betrachtet. Verfassers Versuche beziehen sich auf die Existenz zweier verschiedener, den obigen Formeln entsprechender Glycolsäureamide. Durch Erhitzen von Glycolsäurenitril (aus Formaldehyd und Blausäure) in wässeriger Lösung auf 130° erhielt Verfasser eine Verbindung von der Zusammensetzung des Glycolamids, die aber von dem aus Glycolsäureäthylester und Ammoniak dargestellten Amid ganz verschieden ist. Beide entwickeln mit Natronlauge dieselbe Menge Ammoniak und bilden glycolsaures Salz, das aus Glycolsäurenitril erhaltene schmilzt aber bei 160 bis 161°, während das früher bekannte Glycolsäureamid bei 115 bis 120° schmilzt. Das erstgenannte Amid ist schwer löslich, das letztgenannte leicht löslich in Alkohol. Das neue Amid scheidet aus Chlorcalciumlösung schon in der Kälte glycolsauren Kalk aus, während die isomere Verbindung die Lösung nicht verändert. Durch weitere Versuche wurde erwiesen, dafs aus Glycolid und Ammoniak das bei 115 bis 120° schmelzende, aus dem Glycolimidoäthyläther aber das bei 160 bis 161° schmelzende Amid sich gewinnen läfst. *Ht.*

Albert Colson. Amides et fluorures d'acides synthétiques [2]. — Verfasser giebt eine Zusammenstellung seiner früher veröffentlichten Untersuchungen über Acetylmilchsäureacetamid, Diacetyllactamid, die Hydrochloride der Fettsäureamide und über die Synthesen der Säurefluoride. *Ht.*

W. Jatzunsky. Ueber einige Salze des Dimethylacetamids [3]. — Das Dimethylacetamid [dargestellt von Franchimont (JB. f. 1893, S. 636)], dessen Dimethylamidogruppe eine verhältnifsmäfsig starke Alkalinität besitzt, bildet mit Säuren beständige Salze, von denen Franchimont das nicht krystallisirende Nitrat dargestellt hat. Verfasser erhielt das Chlorhydrat beim Durchleiten von Chlorwasserstoffsäure durch die Benzollösung des Amids in Form farbloser, vierseitiger, zerfliefslicher

[1]) Ber. 30, 998—1003. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 55—60. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 227—230; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 409.

Prismen; das Salz ist in Lösungen beständig; es löst sich leicht in Wasser. Mit Chlorgold und Chlorplatin liefert es die Doppelchloride: $C_2H_3ON(CH_3)_2.HCl.AuCl_3.5H_2O$ — gelb, krystallinisch, bei 64° schmelzend — und $2C_2H_3ON(CH_3)_2.HCl.HCl_4 + 2H_2O$ — rubinroth, krystallinisch, zerfliefslich, im Exsiccator verwitternd. Anlagerungsproducte mit Jodmethyl konnten nicht erhalten werden. *Br.*

Paul Lemoult. Sur les isocyanurates alcoholiques et la formule de constitution de l'acide cyanurique [1]). — Die molekulare Verbrennungswärme von Isocyanursäuretrimethylester, gewonnen durch Polymerisation von Cyansäuremethylester, wurde in der calorimetrischen Bombe für constantes Volumen zu 704,22 Cal., für constanten Druck zu 703,8 Cal. gefunden, woraus sich die Bildungswärme 172,5 Cal. berechnet. Für Isocyanursäuretriäthylester ergab sich die Verbrennungswärme zu 1167,83 resp. 1168,27 Cal. und die Bildungswärme 197,9 Cal. Aus diesen Zahlen wird der Schlufs gezogen, dafs der Aethylester ein wahres Homologes des Methyläthers sei. Ein Vergleich mit den für Isocyanursäure selbst gefundenen Zahlen ergiebt, dafs der Methylester seinerseits nicht als Homologes der Säure angesehen werden darf. *Tf.*

Léon Bourgeois. Ueber die Ausbeute bei der Umwandlung des kohlensauren Ammons in Harnstoff [2]). — Basaroff hat im Jahre 1868 angegeben [3]), dafs er aus dem kohlensauren Ammonium beim Erhitzen desselben in den zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° Harnstoff erhalten hat. Verfasser hat bei der Wiederholung dieser Versuche Ausbeute von 2,5 Proc. gefunden. Wenn man Ammoniumsesquicarbonat nimmt und nach sechsstündigem Erhitzen die gebildete Kohlensäure ausläfst, die Röhre zuschmilzt und wieder erwärmt, und diese Operation einige Male wiederholt, so erhält man 3,2 bis 9,5 Proc. Harnstoff. *Wr.*

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff [4]). — Durch die Wirkung des Ueberschusses von Formaldehyd auf Harnstoff in der alkalischen Lösung entsteht eine Verbindung, $CO(NHCH_2OH)_2$, die schon an der Luft den Formaldehyd langsam abgiebt. In neutraler Lösung wurde meist ein Gemisch eines in Wasser löslichen und eines unlöslichen Körpers erhalten. Die Resultate der Elementaranalysen, welche zwar nicht sehr genau sind, zeigen jedoch, dafs aus Formaldehyd

---

[1]) Compt. rend. 125, 869—871. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 474—477. — [3]) Daselbst [2] 10, 250. — [4]) Chemikerzeit. 21, 460.

und Harnstoff nicht Methylenharnstoff entsteht, wie Tollens angenommen hat. *Wr.*

Oechsner de Coninck. Ueber einen neuen homologen Harnstoff[1]). — Aus dem Harne eines Alkoholikers hat Coninck einen höheren homologen Harnstoff isolirt. Der Harn wurde eingeengt und mit Alkohol versetzt. Das davon erhaltene angesäuerte Filtrat wurde mit Aether extrahirt, neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Aus dem entbleiten und concentrirten Filtrate wurden weifse Nadeln vom Schmelzp. 270° erhalten. Diese Substanz ist nur in heifsem Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Formel: $C_4H_{10}N_2O$. Dieser Harnstoff giebt Verbindungen mit den Säuren und Metalloxyden, namentlich mit HgO. Schon im Jahre 1873 wurde von Baumstarck ein homologer Harnstoff, $C_3H_8N_2O$, erhalten. *Wr.*

G. Ruspaggiari[2]) berichtete über die Darstellung von *Quecksilberharnstoff und von Salzen desselben.* Er fand, dafs alle Quecksilberharnstoffverbindungen das Radical:



$$\left(CO{<}^{NHgH}_{NHgH}\right)''$$

enthalten, welches wie ein Atom eines zweiwerthigen Metalles functionirt. Er wies nach, dafs das *Quecksilberharnstoffhydrat*, $CO(NHgHOH)_2$, welches schon von Liebig[3]) durch Behandeln von Quecksilbernitrat mit einer alkalischen Harnstofflösung dargestellt ist, und welchem dieser die Formel $CO(NH_2)_2 . 2HgO$ gegeben hatte, das wirkliche Hydrat des Quecksilberharnstoffs ist. Dasselbe zeigt alkalische Reaction und bildet sich schon beim Behandeln von frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd mit einer siedenden, wässerigen Harnstofflösung. Das *Quecksilberharnstoffchlorid*, $CO(NHgHCl)_2$, wurde durch Behandeln von Sublimat mit einer mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachten Harnstofflösung in mikroskopischen, in Wasser unlöslichen, an der Luft und am Licht sich nicht verändernden Wärzchen gewonnen. Die *Doppelverbindung von Quecksilberharnstoffchlorid und Harnstoffchlorid*, $CO(NHgHCl)_2 . CO(NH_2HCl)_2$, welche mit der früher von Werther[4]) beschriebenen Verbindung $CO(NH_2)_2 . HgCl_2$ correspondirt, wurde einmal durch Behandeln von Sublimat mit einer concentrirten, Harnstoff im grofsen Ueberschufs enthaltenden Lösung und ferner durch Behandeln von gelbem Quecksilberoxyd mit einer wässerigen, 2 Mol. Harnstoff und 4 Mol. Salzsäure

---

[1]) Compt. rend. 124, 200—201. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 1—13. — [3]) Ann. Chem. 85, 289. — [4]) J. pr. Chem. 35, 5.

enthaltenden Lösung erhalten. Die Verbindung hier unterscheidet sich nur von der Werther'schen dadurch, dafs sie durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird. Das durch Behandeln einer methylalkoholischen Harnstofflösung mit einer ebenfalls methylalkoholischen, mit Salpetersäure schwach angesäuerten, 2 Mol. Quecksilbernitrit enthaltenden Lösung gewonnene *Quecksilberharnstoffnitrat*, $CO(NHgHNO_3)_2$, bildet eine weifse, gelatinöse, über 200° noch nicht schmelzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, mit Wasser sich zersetzende Masse. Wird dagegen eine wässerige Harnstofflösung mit einer ebenfalls wässerigen, äufserst verdünnten, nur eine Spur freie Salpetersäure enthaltenden Quecksilbernitratlösung behandelt, so fällt *basisches Quecksilberharnstoffnitrat*, $CO(-NHgHOH, -NHgHNO_3).H_2O$, als weifser, flockiger, bei 100° sich zersetzender, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, sehr schwache alkalische Reaction besitzender Niederschlag aus, welcher nach längerem Stehen sich in kurze hexagonale Prismen umwandelt. *Quecksilberharnstoffsulfat*, $CO(-NHgH-, -NHgH-)SO_4$, entsteht beim Behandeln einer wässerigen Harnstofflösung mit einer ebenfalls wässerigen, eine Spur freier Schwefelsäure enthaltenden Quecksilbersulfatlösung, und bildet weifse, schwere, in Wasser kaum lösliche, in Alkohol, Aether und Benzol unlösliche Wärzchen. Das durch Einwirkung von Quecksilberacetat auf Harnstoff sich bildende *Quecksilberharnstoffacetat*, $CO(NHgHC_2H_3O_2)_2$, krystallisirt in äufserst feinen, mikroskopischen, prismatischen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Nadeln. *Wt.*

A. E. Dixon[1]) berichtete über *halogensubstituirte Säurethiocarbamide und ihre Derivate.* Er fand, dafs das durch 20 Minuten langes Erhitzen von Chloracetylchlorid (9 g) mit Bleithiocyanat (15 g) und Sand (15 g) in Toluollösung gewonnene *Chloracetylthiocarbamid*, $CH_2ClCONCS$, beim Behandeln mit Anilin nach der Gleichung: $CH_2ClCONCS + C_6H_5NH_2 = HSCN + CH_2ClCONHC_6H_5$ *Chloracetanilid* giebt, dagegen beim Behandeln mit o-Toluidin *o-Tolylthiohydantoin*, $C_{10}H_{12}N_2SO$, liefert, welches in langen, weifsen, glänzenden, bei 144 bis 145° (corr.) schmelzenden Prismen krystallisirt und mit dem aus o-Tolylthioharnstoff und Monochloressigäther gewonnenen o-Tolylthiohydantoin völlig identisch gefunden wurde. Hiernach erhält man bei der Einwirkung von gechlortem Säurethiocarbamid auf eine organische Base, ferner

[1]) Chem. Soc. J. 71, 617; siehe auch daselbst 61, 545; 69, 17, 851, 1593; JB. f. 1892, S. 957.

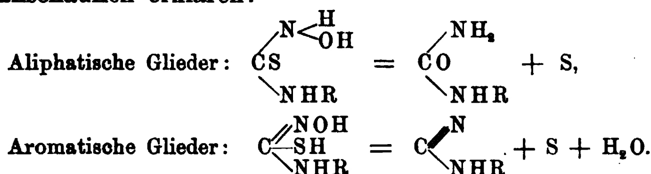
beim Behandeln von monosubstitutirtem Thioharnstoff mit Chloressigäther und beim Behandeln von Thioharnstoff mit substituirtem Chloracetamid stets nur ein Hydantoin. Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Chloracetylthiocarbamid wurde *Chloraceto-p-toluidid*, $CH_2ClCONHC_7H_7$, in glänzenden, weifsen, bei 161 bis 162° schmelzenden Prismen gewonnen; die Einwirkung verläuft also hier ebenso wie beim Anilin. Das durch Einwirkung von Chloracetylthiocarbamid auf Methylanilin gewonnene *Methylphenylthiohydantoin*, $C_{10}H_{12}N_2SO$, krystallisirt in schönen, platten, äufserst schwach gelb gefärbten, bei 129 bis 130° (corr.) schmelzenden Nadeln und erwies sich als völlig identisch mit der aus a-a-Methylphenylthioharnstoff und Monochloressigäther dargestellten Verbindung. Das *Phenylbenzylthiohydantoin*, $(\overline{CH_2-S-, CO}-N=)CN(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, durch Behandeln von Chloracetylthiocarbamid mit Benzylanilin gewonnen, bildet kurze, dicke, farblose, bei 118 bis 119° (corr.) schmelzende Prismen. Bei der Einwirkung von Allylphenylthiocarbamid auf Chloracetamid scheinen sich in der That die beiden erwarteten isomeren *Allylphenylthiohydantoine*, $(\overline{CH_2-S-. CO}-NC_6H_5-)C=NC_3H_5$ und $(\overline{CH_2-S-, CO}-NC_3H_5-)C=NC_6H_5$, zu bilden, ihre Isolirung gelang aber bis jetzt noch nicht. Im Weiteren wurde die Einwirkung von *α-Brompropionylthiocarbamid*, $CH_3CHBrCONCS$, welches durch 15 Minuten langes Kochen von α-Brompropionylbromid in Toluollösung mit Bleithiocyanat und Sand erhalten wurde, auf Anilin, o-Toluidin, Methylanilin und Benzylanilin untersucht. Das Einwirkungsproduct von Anilin auf α-Brompropionylthiocarbamid konnte nicht isolirt werden. Die Einwirkung von o-Toluidin auf α-Brompropionylthiocarbamid erfolgt nach der Gleichung: $CH_3CHBrCONCS + C_7H_7NH_2 = (CH_3-\overline{CH-S-, CO}-NH-)C=NC_7H_7 + HBr$. Die hierbei entstehende Verbindung bildet kurze, weifse, bei 72 bis 73° schmelzende Prismen. Die bei der Einwirkung von Methylanilin auf α-Brompropionylthiocarbamid entstehende Verbindung $(CH_3-\overline{CH-S, CO}-N=)C-N(CH_3)C_6H_5$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, sechsseitigen, glasartigen, bei 129 bis 130° (corr.) schmelzenden Tafeln. Bei der Einwirkung endlich von Benzylanilin auf α-Brompropionylthiocarbamid erhält man die Verbindung $(CH_3-\overline{CH-S-, CO}-N=)C-N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$, als klares, gelbes, sehr zähes Oel. Das analog dem α-Brompropionylthiocarbamid aus dem α-Brombutyrylbromid gewonnene *α-Brombutyrylthiocarb-*

amid, $CH_3CH_2CHBrCONCS$, giebt mit Anilin das *Aethylphenylthiohydantoin*, $(C_2H_5-CH-S-,CO-NH-)C=NC_6H_5$, welches weifse, bei 148 bis 149° (corr.) schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol ziemlich schwer, in kaustischen Alkalien sehr leicht lösliche Nadeln bildet. Das endlich durch Einwirkung von o-Toluidin auf das α-Brombutyrylthiocarbamid gewonnnene *Aethyltolylthiohydantoin*, $(C_2H_5-CH-S-,CO-NH-)C=NC_7H_7$, stellt ein weifses, sandiges, bei 95 bis 96,5° schmelzendes, in Wasser äufserst schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht lösliches Pulver dar. Bezüglich der Nomenclatur der Thiohydantoine und Thiohydantoinsäuren schlägt Verfasser vor, dafs solche Thiohydantoine, welche den Thioharnstoffrest $NH_2-C(-S-,=N-)$ oder $NH=C(-S-,-NH-)$ enthalten, als *Thiourantoine* bezeichnet werden. Correspondirend mit den wahren Thiohydantoinen werden die Säuren von der Formel $CS(-NH_2-, NHCH_2COOH)$ als *Thiohydantoinsäuren*, die Säuren dagegen von dem Typus $(NH=,NH_2-)C-S-CH_2COOH$ als *Thiourantoinsäuren* bezeichnet. In den Thiohydantoinen werden gemäfs der Formel $CS(-N\overset{a}{H}-C\overset{\alpha}{H}_2, -N\overset{b}{H}-CO)$ die an Stickstoff gebundenen, ersetzbaren Wasserstoffatome mit *a* und *b*, die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome mit α bezeichnet. In den Thiourantoinen werden gemäfs den beiden Formeln: I. $(C\overset{\alpha}{H}_2-S-,CO-\overset{n}{N}=)C-N\overset{v}{H}_2$ und II. $(C\overset{\alpha}{H}_2-S-,CO-N\overset{v}{H}-)C=N\overset{n}{H}$ die ersetzbaren Wasserstoffatome mit α, *v* und *n* bezeichnet. Die Wasserstoffatome in den Thiohydantoinsäuren werden gemäfs der Formel $N\overset{b}{H}_2-CS-N\overset{a}{H}-C\overset{\alpha}{H}_2-COOH$ mit *a*, *b* und α, in den Thiourantoinsäuren gemäfs der Formel $(N\overset{n}{H}=,N\overset{v}{H}_2-)C-S-C\overset{\alpha}{H}_2-COOH$ mit α, *n* und *v* bezeichnet. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs auch die Chloride von Phenylsulfosäuren und Aethylschwefelsäuren beim Behandeln mit Bleithiocyanat Fluorcarbimid enthaltende Lösungen geben, und dafs Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure sich ähnlich verhalten. *Wt.*

Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna. Ueber einige aliphatische Abkömmlinge des Oxythioharnstoffs[1]. — Während bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf wässerige Hydroxyl-

[1]) Ann. Chem. 298, 117—129.

aminlösung leicht *Phenyloxythioharnstoff* entsteht [1]), gelingt die Isolirung aliphatischer Verbindungen dieser Classe nur bei Verwendung wasserfreien Hydroxylamins. Die *aliphatischen Oxythioharnstoffe* sind wenig beständig und zerfallen sowohl für sich, als in Lösung leicht nach folgender Gleichung: R–NH–CS–NHOH = R–NH–CO–NH_2 + S, unter Bildung von Alkylharnstoffen und Abscheidung von Schwefel. Sie unterscheiden sich also darin von den aromatischen Oxythioharnstoffen, welche nach der Gleichung: R–NH–CS–NHOH = R–NH–CN + H_2O + S unter Bildung von Cyanamiden zerfallen. Da die aromatischen Verbindungen sich von den aliphatischen aufserdem durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Aether und durch ihre Natur als Säuren scharf unterscheiden, aufserdem der Aethyloxythioharnstoff einige Grade höher schmilzt als der Phenyloxythioharnstoff, so ist den beiden Verbindungsreihen nach Ansicht des Verfassers ohne Zweifel verschiedene Structur im Sinne folgender Formeln zuzuweisen, welche die verschiedenartige Spaltung anschaulich erklären:



Bei der Einwirkung von β-Alkylhydroxylaminen auf Senföle wurden *Dialkyloxythioharnstoffe* gewonnen, welche im Gegensatz zu den Monoalkylderivaten sehr beständig sind und weder bei kurzem Kochen mit Wasser, noch mit verdünnter Natronlauge gespalten werden. — *Aethyloxythioharnstoff*, C_2H_5–NH–CS–NH–OH, fällt beim Vermischen der Lösungen von Aethylsenföl und Hydroxylamin in viel Aether in farblosen Nadeln oder Prismen aus, welche bei 109° unter Zersetzung schmelzen und beim Berühren mit einem heifsen Glasstabe verpuffen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Im festen Zustande zersetzt sich der Harnstoff nur sehr allmählich, in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung weit rascher, fast momentan beim Erhitzen. Die vom Schwefel abfiltrirte Lösung hinterläfst beim Verdampfen Aethylharnstoff. Die wässerige Lösung des Aethyloxythioharnstoffs liefert mit Silbernitrat Schwefelsilber, mit

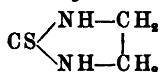
---

[1]) Emil Fischer, JB. f. 1889, S. 1257; Tiemann, JB. f. 1889, S. 632; Voltmer, JB. f. 1891, S. 723.

Fehling'scher Lösung bald Schwefelkupfer. Eisenchlorid erzeugt darin eine dunkle, schmutzigviolette, in der alkoholischen Lösung eine olivgrüne Färbung. — *Methyloxythioharnstoff*, CH_3–NH–CS –NHOH, bildet kleine, farblose, sechsseitige Tafeln, welche bei 95° sintern und bei 101° verpuffen. Die Löslichkeit und Farbenreactionen sind wie beim Aethylderivat, aber die Beständigkeit ist geringer; nach zwei bis drei Tagen ist völlige Zersetzung in Schwefel und Methylharnstoff eingetreten. — *Allyloxythioharnstoff*, C_3H_5–NH–CS–NHOH. Werden Allylsenföl und Hydroxylamin in ätherischer Lösung vermischt, so fällt zuerst ein röthliches Oel, das sich beim Umschütteln wieder löst und mikroskopischen, farblosen, perlmutterglänzenden, regelmäfsigen Tafeln Platz macht. Bei 85° erweicht die Substanz, schmilzt aber erst gegen 120°. Der Allyloxythioharnstoff ist in Aether leichter löslich als die oben beschriebenen Verbindungen und weit unbeständiger. Gröfsere Mengen zersetzen sich beim Aufbewahren explosionsartig unter Bildung von Schwefel, Allylharnstoff, Allylsulfid und anderen Substanzen. Gegen Eisenchlorid verhält er sich wie die vorher beschriebenen Derivate. — *s-Diäthyloxythioharnstoff*, C_2H_5–NH–CS –N(OH)C_2H_5, scheidet sich unter heftiger Reaction als krystallinisches Pulver aus, wenn Aethylsenföl mit gleichen Molekülen β-Aethylhydroxylamin in ätherischer Lösung zusammengebracht wird. Er ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol, Chloroform und heifsem Benzol leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt er in mefsbaren Krystallen vom Schmelzp. 81°. System: monosymmetrisch $a:b:c = 2{,}8676:1:0{,}8809$, $\beta = 86^\circ 5'$. Formen: (100) $\infty P\infty$; (001) $0P$; (101) $-P\infty$ ($\bar{1}01$) $+P\infty$; (110) ∞P. Die kleinen glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid. Spaltbarkeit vollkommen nach $0P$. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. — Der Aethyloxythioharnstoff verändert sich für sich nicht und auch die wässerige Lösung scheidet beim Kochen keinen Schwefel ab. Verdünnnte Säuren und Alkalien zersetzen ihn erst bei längerem Kochen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab 148. — Nach Vermischen der wässerigen Lösung des Thioharnstoffs mit Silbernitratlösung scheiden sich bald feine, seideglänzende Nadeln ab, welche im trockenen Zustande ziemlich lichtbeständig sind. *Goldchlorid* erzeugt in der wässerigen Lösung des Thioharnstoffs einen rothen Niederschlag, der sich anfangs beim Umrühren wieder löst. Hört man mit dem Goldchloridzusatz auf, wenn dieses Wiederauflösen sich verzögert, so entfärbt sich die rothe Lösung bald und es scheiden sich lange, farblose Nadeln mit 47,6 Proc. Gold-

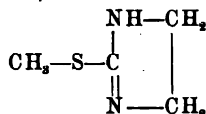
gehalt aus. — *s-Dimethyloxythioharnstoff*, $C_3H_8N_2OS$, wird gewonnen, indem man gleiche Moleküle Methylsenföl und β-Methylhydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol löst und allmählich die berechnete Menge Natriumalkoholat, in Alkohol gelöst, zufügt, vom Chlornatrium filtrirt, bei niederer Temperatur abdampft und die öldurchtränkte Krystallmasse nach dem Verreiben auf Thon aus Benzol umkrystallisirt. Er krystallisirt aus rosettenförmig angeordneten Nadeln oder dicken Krystallen, welche den gleichen Schmelzp. 104° besitzen. Er ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Aether und Benzol nicht sehr schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt eine Grünfärbung, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Rothviolett übergeht. Die Silberverbindung bildet feine, farblose Nadeln. Ueberschüssiges Mercurichlorid erzeugt einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Harnstofflösung wieder löst. Nach einigen Stunden krystallisiren aus dieser Lösung farblose Nadeln und gelbe Prismen. Gegen Goldchlorid verhält sich die Verbindung ähnlich dem Aethylderivat. Der Goldgehalt der farblosen Nadeln deutet auf die Formel $(C_3H_7N_2OS)_2AuCl$. — Jodmethyl wirkt auf den Dimethyloxythioharnstoff in alkoholischer Lösung ein. Die Producte sind nicht genau untersucht. — *Allyläthyloxythioharnstoff*, $C_3H_5-NH-CS-N(OH)C_2H_5$, aus β-Aethylhydroxylamin und Allylsenföl, krystallisirt aus Benzol in dünnen, vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 66 bis 67°, ist in Alkohol, Chloroform und heifsem Benzol sehr leicht, wenig in Aether löslich. Das gleiche gilt vom *Allylmethyloxythioharnstoff*, $C_3H_5-NH-CS-N(OH)CH_3$, welcher aus Benzol in monosymmetrischen Prismen vom Schmelzp. 54° krystallisirt. [$a:b = 0{,}60264:1$ $\beta = 74^{\circ}8'$. Formen: (100) $\infty P\infty$, (001) $0P$, (010) $\infty \breve{P}\infty$, (110) ∞P.] — *Methyläthyloxythioharnstoff*, $CH_3-NH-CS-N(OH)C_2H_5$, schmilzt bei langsamem Erhitzen unscharf bei 114 bis 116°, bei raschem bei 122°. Er ist etwas schwerer löslich als die vorigen. — *Allybenzoxylthioharnstoff*, $C_3H_5-NH-CS-NH-O-CH_2-C_6H_5$, aus α-Benzylhydroxylamin und Allylsenföl dargestellt, bildet Prismen, schmilzt bei 57 bis 58°, ist aber ziemlich unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit unter Braunfärbung. *Tf.*

Walther Schacht. Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff [1]). — *Aethylenthioharnstoff*:



[1]) Arch. Pharm. 235, 441—468.

wurde nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren dargestellt und sein Schmelzpunkt zu 197° bestimmt (nach Hofmann 194°). Die schon von letzterem gelegentlich erhaltene *Doppelverbindung* mit *Quecksilberchlorid*, $(C_3H_6N_2S)_2(HgCl_2)_3$, wurde durch directe Einwirkung der Componenten dargestellt. Das Hofmann'sche *Aethylenthioharnstoff-Silbernitrat*, welches aus heifser, sehr verdünnter Salpetersäure in glänzenden Nadeln krystallisirt, hat die Zusammensetzung $C_3H_6N_2S . AgNO_3$, das *Aethylenthioharnstoff-Platinchlorid*, $(C_3H_6N_2S)_2PtCl_4$. *Goldchlorid* erzeugt in der Lösung des Thioharnstoffs einen fleischrothen Niederschlag, der sich beim Umschütteln unter Entfärbung löst. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Eindunsten feine, seideglänzende, weifse Nadeln eines *Aurosalzes*, $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$, welches mit Pikrinsäure das gut krystallisirende Pikrat, $(C_3H_6N_2S)_2AuOC_6H_2(NO_2)_3$, liefert. — *Aethylenthioharnstoff-Chlorsilber*, $(C_3H_6N_2S)_3AgCl$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden, weifsen Nadeln oder derben, wasserhellen Krystallen. — *Kupferchlorürverbindung*, $(C_3H_6N_2S)_2Cu_2Cl_2$, wurde aus Harnstofflösung und Kupferchlorid als amorpher Niederschlag erhalten. — *Aethylenthioharnstoff-Quecksilbercyanid*, $(C_3H_6N_2S)_2Hg(CN)_2$, bildet glänzende, weifse Krystalle. — Von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer wird der Aethylenthioharnstoff nur zum kleinen Theil angegriffen und in undefinirbare Producte verwandelt. Gleichwohl zieht Verfasser aus diesem Verhalten den Schlufs, dafs die Metallverbindungen des Aethylenthioharnstoffs von einer unsymmetrischen Form desselben abstammen, und dehnt diesen Schlufs auf den Aethylenthioharnstoff selbst aus. — Bei der Einwirkung von *Jodmethyl* und *Jodäthyl* auf den Harnstoff bei 100° in methylalkoholischer Lösung wurden die Salze $C_3H_6N_2S . CH_3J$ und $C_3H_6N_2S . C_2H_5J$ erhalten, aus beiden wurden die Chlorverbindungen und die entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze dargestellt und analysirt. Die Salze werden von Natronlauge zersetzt unter Bildung einer alkalisch reagirenden, im Geruch an Tetraäthylthioharnstoff erinnernden Base, welcher Verfasser die Formel:



zuweist. Aethylenbromid und Aethylenthioharnstoff liefern bei 100° die Verbindung $(C_3H_6N_2S)_2C_2H_4Br_2$. — Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei 150° wurde die Bildung von salzsaurem Aethylendiamin constatirt. Die

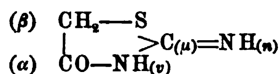
Entstehung eines Isomeren nach Art der Umlagerung des Thiosinamins[1]) konnte dabei ebenso wenig wie bei 100° beobachtet werden. Auch bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure trat Abspaltung von Aethylendiamin ein. — *Trimethylenthioharnstoff* wurde aus Trimethylendiamin und Schwefelkohlenstoff nach dem von A. W. Hofmann für Aethylenthioharnstoff beschriebenen Verfahren gewonnen, Schmelzp. 207° (Lellmann und Würthner 198°). Folgende Metallsalzdoppelverbindungen wurden aus den Componenten dargestellt: *Quecksilberchloridverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2(HCl_2)_3$; *Quecksilbercyanidverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2Hg(CN)_2$; *Kupferchlorürverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2Cu_2Cl_2$; *Silbernitratverbindung*, $C_4H_8N_2SAgNO_3$; *Chlorsilberverbindung*, $C_4H_8N_2SAgCl$; *Platinchloridverbindung*, $(C_4H_8N_2S)_2PtCl_4$. — Aurosalz, $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$.
Tf.

Rud. Andreasch[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über die *Thiohydantoine* fortgesetzt. Er erhielt *Thiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_6H_8N_2SO_3$, durch etwa einstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thioharnstoff und Citraconsäure auf 110 bis 120°. Die Säure ist als ein Homologes der von Tambeich[4]) beschriebenen Thiohydantoinessigsäure aufzufassen, sie bildet, aus Wasser krystallisirt, mikroskopische, dicke Tafeln von rhomboidalem Umriſs, welche sich zu kugeligen Drüsen vereinigen und bei 224 bis 225° schmelzen. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$, ist ein amorpher, weiſser Niederschlag, das *basische Kupfersalz*, $C_6H_7N_2SO_3.CuOH$, ein himmelblauer, pulveriger Niederschlag; das *Chlorhydrat*, $C_6H_8N_2SO_3.HCl$, wird in feinen Krystallnadeln erhalten. Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sich die Thiohydantoin-α-Propionsäure in Cyanamid und Sulfhydrylbrenzweinsäure, wie sie auch aus diesen beiden Componenten synthetisch erhalten werden kann. Da die Sulfhydrylbrenzweinsäure nur schwer rein zu gewinnen ist, wurde sie nach den Angaben von F. Suter[5]) in die *Benzylsulfhydrylbrenzweinsäure*, $C_{12}H_{14}SO_4$, übergeführt und diese in weiſsen, feinen, bei 145° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Das *Baryumsalz der Sulfhydrylbrenzweinsäure*, $C_5H_6BaSO_4.H_2O$, wurde in perlmutterglänzenden Blättchen und Krusten erhalten. Die freie Sulfhydrylbrenzweinsäure giebt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung, mit Kupfersulfat eine intensive Violettfärbung. Hieran anschlieſsend bemerkt Verfasser noch,

[1]) Gabriel, JB. f. 1889, S. 678. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 56. — [3]) Daselbst 15, 664—672. — [4]) Ann. Chem. 280, 233—246. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 562—563.

dafs die *Dithiobrenzweinsäure* leicht in ähnlicher Weise, wie die Dithioglycolsäure aus der Thioglycolsäure, durch Behandeln von Sulfhydrylbrenzweinsäure mit Eisenchlorid oder Jod entsteht. Die freie Säure wird in Gestalt eines Syrups, das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{10}S_2O_8Ba_2 . H_2O$, in Gestalt krystallinischer Krusten und als körniger Niederschlag gewonnen. Bei der Oxydation von Thiohydantoin-α-Propionsäure in salzsaurer Lösung mit chlorsaurem Baryt entsteht Harnstoff und Sulfobrenzweinsäure. Die durch zweistündiges Erhitzen von Citraconsäure mit Dimethylharnstoff auf 110 bis 130° gewonnene *Dimethylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_8H_{12}N_2SO_3$, stellt eine honiggelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse dar. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{11}SN_2O_3)_2Ba$, ist ein amorpher, gelblichweifser Niederschlag. Die beim Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Citraconsäure auf 120 bis 130° entstehende *Allylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_9H_{12}N_2SO_3$, bildet ein Oel, das *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SN_2O_3)_2Ba$, eine weifse, pulverige Masse. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylthioharnstoff und Citraconsäure auf 125 bis 130° wurde *Phenylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, in weifsen oder schwach gelblich gefärbten, bei 214° (uncorr.) schmelzenden, in Benzol nicht, in Aceton und Aether etwas, in Eisessig leicht löslichen Nadeln, und durch Zusammenschmelzen von Diphenylthioharnstoff mit Citraconsäure bei 120 bis 130° *Diphenylthiohydantoin-α-Propionsäure*, $C_{18}H_{16}N_2SO_3$, in feinen, mikroskopischen, bei 124° schmelzenden Nadeln erhalten. Versuche, α-Crotonsäure, Zimmtsäure und Oelsäure mit Thioharnstoff zu verbinden, blieben erfolglos. Dagegen fand Verfasser, dafs Brommaleïnsäure schon in der Kälte mit Thioharnstoff in wässeriger Lösung unter Bildung von *Dehydrothiohydantoinessigsäure*, $C_5H_4N_2SO_3$, reagirt, welche ein weifses oder schwach gelblichweifses, krystallinisches Pulver darstellt, beim Erhitzen im Capillarröhrchen sich über 200° bräunt und sich bei 230 bis 240° ganz dunkel färbt, ohne dafs ein eigentliches Schmelzen eintritt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Dehydrothiohydantoinessigsäure unter der gleichzeitig spaltenden Einwirkung des Alkalis in *Thioäpfelsäure* übergeführt. Ein Versuch, von der Dehydrothiohydantoinsäure durch Einwirkung von Ammoniak zur Aminothioäpfelsäure zu gelangen, blieb erfolglos. Die durch Schütteln von Thioäpfelsäure mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung gewonnene *Benzylthioäpfelsäure*, $C_{11}H_{12}SO_4$, bildet mikroskopische, lange, flache, bei 181° schmelzende, in heifsem Benzol und Aether etwas, in Alkohol und Aceton leicht lösliche Nadeln. Da beim Kochen

der Dehydrothiohydantoinessigsäure mit Alkalien die zunächst erwartete *Sulfhydrylmaleïnsäure*, $C_4H_4SO_4$, nicht nachgewiesen werden konnte, wurde sie durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Brommaleïnsäure dargestellt. Sie bildet leicht zerfließliche Krystalle und ist gegen Alkalien wenig beständig. Mit Eisenchlorid giebt sie eine bald verschwindende indigblaue Färbung. Die aus ihr dargestellte *Benzylsulfhydrylmaleïnsäure*, $C_{11}H_{10}SO_4$, krystallisirt in feinen, zu lockeren Krystallbüscheln vereinigten, bei 175° schmelzenden Nadeln. Die bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Brommaleïnsäure als Nebenproduct in geringer Menge gewonnene *Thiodimaleïnsäure*, $C_8H_6SO_8$, bildet kleine, kurze, bei 205° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser mit saurer Reaction lösliche Nadeln. Die durch Schütteln des nach dem Ansäuern und Verjagen des Schwefelwasserstoffs stark alkalisch gemachten Einwirkungsproductes von Kaliumsulfhydrat mit Chloressigsäure mit Benzylchlorid gewonnene *Benzylthioglycolsäure*, $C_9H_{10}SO_2$, stellt eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse dar, welche aus mikroskopischen, langgestreckten Tafeln von meist sechsseitigem Umriſs besteht und bei 60° schmilzt. Beim Behandeln von Thiohydantoin in Eisessiglösung mit Brom wurde *Thiohydantoindibromid*, $C_3H_4N_2SO.Br_2$, als schweres, kreideweiſses, in Alkohol leicht lösliches Krystallpulver erhalten. In gleicher Weise erhält man durch Behandeln des aus α-Brompropionsäure und Thioharnstoff dargestellten, in glasglänzenden, bei 204 bis 205° schmelzenden Prismen krystallisirenden β-Methylthiohydantoins mit Brom in Eisessiglösung *β-Methylthiohydantoindibromid*, $C_4H_6N_2SO.Br_2$, als weiſses, bei 176 bis 177° schmelzendes Krystallmehl. Das beim Behandeln von β-Methylthiohydantoin in Eisessiglösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehende *β-Methylthiohydantoinbromhydrat*, $C_4H_6N_2SO.HBr$, bildet feine Krystallnadeln. Für die Bezeichnung der Substitutionsproducte des Thiohydantoins schlägt Verfasser vor, das Schema von Hantzsch:



beizubehalten, wobei man als n-Derivate diejenigen zu bezeichnen hätte, welche ein Radical an jenem Stickstoffatome führen, das mit zwei Valenzen an das μ-Kohlenstoffatom gebunden ist. *Wt.*

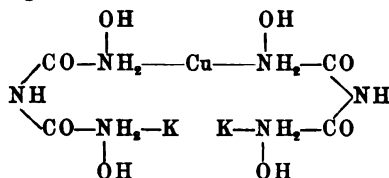
Hugo Schiff. Ueber Biuret und Biuretreaction[1]). — Zur Darstellung von Biuret wird vortheilhaft trockener Harnstoff mit

[1]) Ann. Chem. **299**, 236—266.

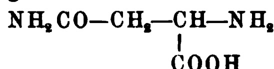
trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei eine gelbliche, ölige Flüssigkeit entsteht. Der Salzsäurestrom wird nun gemäfsigt und die Masse langsam höher erwärmt, während sie in drehender Bewegung erhalten wird. In einzelnen Fällen bläht sich dann das Ganze bei etwa 130° zu einer schwammigen Masse auf, meist aber wird es zuerst breiig, dann fest. Bei 100 g Harnstoff dauert die Operation etwa eine Stunde. Die Salzsäure wird dann abgesaugt und die weifse Masse mit wenig Wasser von Salmiak, Harnstoff und etwas Ammoncarbonat befreit. Der Rückstand besteht etwa zu zwei Dritteln aus Biuret und zu einem Drittel aus Cyanursäure. Zur Trennung der beiden wird das Gemenge in der zehnfachen Menge siedenden Alkohols suspendirt und für je 10 g 6 g Kalihydrat in heifser alkoholischer Lösung zugefügt, dann wird dreiviertel Stunden am Rückflufskühler zum schwachen Sieden erhitzt und die Lösung des Biuretkalis vom Kaliumcyanurat getrennt. — In dem lufttrockenen Biuret fand Verfasser stets nur 12,2 bis 12,3 = 0,8 Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt wurde zu 192,5 bis 193° (Faden ganz im Bad) gefunden. *Biuretkali*, $C_2H_5N_3O_2 . KOH$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen, rosettenförmig vereinigten, glatten Nadeln oder Blättern, zieht an der Luft Kohlensäure an und wird von Wasser sofort zersetzt. In ätzkalihaltigem Alkohol ist das Salz auch in der Wärme fast unlöslich. Versuche, das Biuret durch Einwirkung von Aethyljodid und Methyljodid zu alkyliren, ergaben kein Resultat. — *Biuretnatron*, $C_2H_5N_3O_2$, NaOH. — *Biuretquecksilberoxyd*, $C_2H_5N_3O_2$, HgO. Fällt aus heifser wässeriger Biuretlösung durch Mercurinitrat als weifses, in Wasser unlösliches Krystallpulver, das von Säuren zersetzt wird. — *Biuret und Kupfersalze.* Aus der Lösung von Biuret in heifser Kupfersulfatlösung krystallisirt die Verbindung $CuSO_4$, $2C_2H_5N_3O_2$ in kleinen hellblauen Nadeln. In gleicher Weise wird die Verbindung $Cu(NO_3)_2$, $2C_2H_5N_3O_2 + 1^1/_2 H_2O$ in kurzen, dicken, blauen Krystallen erhalten, welche das Krystallwasser bei 110 bis 120° verliert und bei höherer Temperatur verpufft. Das *Biuretkupferchlorid*, $CuCl_2$, $2C_2H_5N_3O_2$, bildet ein schwach grünliches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Diese sämmtlichen Kupferdoppelsalze lösen sich in Kalilauge mit zwiebel- oder violettrother Farbe. Die Bestimmung des Kupfers in denselben erfordert die vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Abdampfen mit Königswasser. — *Biuretkupferoxydkali.* Die sog. Biuretreaction, die rothe Färbung, welche Biuret und eine Reihe anderer Substanzen liefern, wenn sie in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat und dann mit Kali versetzt werden, ist

beim Biuret selbst auf die Bildung einer Verbindung CuH_2O_2, $2KOH, 2C_2H_5N_3O_2$ oder $CuO, 2KOH, 2C_2H_5N_3O_2$ zurückzuführen, welche krystallisirt erhalten wurde nach zwei Methoden: Reines Biuret wird in der concentrirten Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Kalihydrat gelöst und so lange mit frisch bereitetem Kupferhydroxyd geschüttelt, als sich dieses noch auflöst. Das überschüssige Oxyd läfst man absitzen, giefst die tiefrothe Lösung ab und versetzt sie mit dem 20- bis 25 fachen Volumen etwas Kalihydrat enthaltenden Alkohols. Bequemer ist die zweite Methode, nach welcher Biuret mit 4 Mol. Kali in sehr wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1 Mol. Kupferacetat versetzt, die Flüssigkeit von einem geringen, sich langsam absetzenden Niederschlag abgegossen und wieder mit kalihaltigem Alkohol gefällt wird. In beiden Fällen fallen rothe, käsige Klumpen aus, welche bei mehrtägigem Stehen unter der Mutterlauge sich in Krystalle, einmal Büschel langer carmoisinrother Nadeln, meist aber in Aggregate blasserer Blättchen verwandeln. Die trockene Verbindung zieht an der Luft Kohlensäure an und färbt sich durch Abscheidung von Kupferhydroxyd bläulich. Beim Erwärmen verändert sie sich rasch und wird mischfarbig. In Alkohol ist sie unlöslich, die wässerige Lösung ist stark alkalisch, die concentrirte zerstört Filtrirpapier, wie Cuprammonlösungen. Schwefelwasserstoff fällt Schwefelkupfer. Geringe Mengen von Glycose reduciren und fällen Kupferoxydul, sogleich in der Wärme, allmählich bei mittlerer Temperatur. Verdünnte Säuren entfärben die Lösung und scheiden Kupferhydroxyd, das sich bei weiterem Säurezusatz wieder löst. Frisch gefälltes Kupferoxyd ist in concentrirteren Lösungen des Biuretkupferoxyduls etwas löslich, so dafs die Analysen der ersten Alkoholfällungen etwas zu hohen Kupfergehalt ergeben. Beim Lösen der luftrockenen ersten Fällungen in wenig Wasser bleibt das überschüssig aufgenommene Kupferoxyd ungelöst zurück und aus dieser Lösung wird dann ein Präparat der oben angeführten Zusammensetzung durch Alkohol gefällt. Zur Analyse wurde neben der directen Bestimmung des Kupfers etc. die Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Biuretreaction angewendet. Zwischen den beiden oben angeführten Formeln, welche sich durch einen Mehr- oder Mindergehalt von H_2O unterscheiden, konnte nicht sicher entschieden werden, doch bevorzugt Verfasser die erstgenannte, wasserreichere Formel, insbesondere weil sich die Verbindung nur mit Kupferhydroxyd, nicht mit wasserfreiem Oxyd darstellen läfst. Bezüglich der Constitution des Biuretkupferoxydkalis schafft die

Beobachtung Aufklärung, dafs die gleiche Farbenreaction von einer Reihe anderer Verbindungen, z. B. dem Malonamid, $NH_2-CO-CH_2-CO-NH_2$, ebenso geliefert wird, wie von Biuret, so auch vom Oxamid, $NH_2-CO-CO-NH_2$. Verfasser schliefst daraus, dafs für die Biuretreaction des Malonamids und Biurets „die in diesen Amiden die Carbamide verbindenden Radicale CH_2 und NH überhaupt nicht in Betracht kommen, also die beiden NH_2 der Derivate dabei betheiligt sind", und weist daher dem Biuretkupferoxydkali folgende Constitutionsformel zu:



— In einer Tabelle stellt dann der Verfasser das Resultat der Untersuchung einer grofsen Zahl von Substanzen bezüglich ihrer Fähigkeit, die Biuretreaction zu liefern, zusammen. *Biuretreaction wurde nachgewiesen* bei den Biuretderivaten: Thiobiuret, $NH_2-CS-NH-CO-NH_2$; Dicyandiamidin, $NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2$; Biguanid, $NH=[C(NH)-NH_2]_2$; Carbonyldibiuret, $(NH_2-CO)_2=N-CO-N=(CO-NH_2)_2$; Phenylbiuret, $C_6H_5-N=(CONH_2)_2$; ferner bei den Malonamidderivaten: Bibrommalonamid, $CBr_2=(CO-NH_2)_2$; Tartronamid, $OH-CH=(CO-NH_2)_2$; Mesoxalamid, $CO=(CO-NH_2)_2$; Isosuccinamid, $CH_3-CH=(CO-NH_2)_2$; Dimethylmalonamid, $(CH_3)_2-C=(CO-NH_2)_2$; Asparagin:

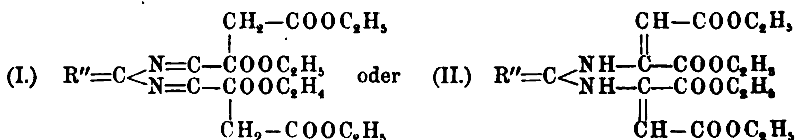


den Polyaspartsäuren und der Verbindung von Curtius aus Aminoessigester, endlich bei den Oxamidderivaten: Phenyloxamid, $C_6H_5-NH-C_2O_2-NH_2$; Aethyloxamid, Hydroxylamid, Oxaluramid, $NH_2-CO-NH-C_2O_2-NH_2$; Benzamoxamid, $COOH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH_2$; Oxamidobiuret, $NH_2-C_2O_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Uräthanophenyloxamid vom Schmelzp. 301°, $C_2H_5-CO_2-NH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH_2$ (1.4); Amidotolyloxamid vom Schmelzp. 203°, $NH_2-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$ (2.4); Uräthanotolyloxamid vom Schmelzp. 209°, $CO_2C_2H_5-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$ (2.4); Oxamidotolylmethan vom Schmelzp. 223°, $COOC_2H_5-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$, welche letztere beiden nur schwache Reaction liefern; Uramidotolyloxamid vom Schmelzp. 239°, $NH_2-CO-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$ (2.4); Oxamäthantolyloxamid vom

Schmelzp. 210°, $CO_2C_2H_5-C_2O_2-NH-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH_2$, und Toluylendioxamid, $CH_3-C_6H_3=(NH-C_2O_2-NH_2)_2$ (2.4), welches sich orangeroth färbt. *Dagegen bleibt die Biuretreaction aus* bei den folgenden Biuretderivaten: Acetylbiuret, $C_2H_3O-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Benzoylbiuret, $C_7H_5O-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Benzalbiuret, $NH=(CO-NH)_2=C_7H_6$; Trigensäure, $NH=(CO-NH)_2=CH-CH_3$ (?); symm. Diphenylbiuret, $NH=(CO-NH-C_6H_5)_2$; Cyanursäure, $NH=(CO-NH)_2=CO$; ferner bei folgenden Malonamidderivaten: Phenylmalonamid, $C_6H_5-NH-CO-NH-CO-NH_2$; Diphenylmalonamid, $CH_2=(CO-NH-C_6H_5)_2$; Barbitursäure, $CH_2=(CO-NH)_2=CO$; Benzammalonamid, $COOH-C_6H_4-NH-CO-CH_2-CO-NH_2$; Malonyldimethylamid, $CH_2=(CO-NH-CH_3)_2$; Metadiamine der Benzinreihe, $NH_2-C-CH-C-NH_2$; Metamidobenzamid, $NH_2-C_6H_4-CO-NH_2$; Phtalamid, $C_6H_4(CO-NH_2)_2$; endlich bei den Oxamidderivaten: Diphenyloxamid, $C_2O_2(NH-C_6H_5)_2$; symm. Diäthyloxamid, $C_2O_2(NH-C_2H_5)_2$; asymm. Diäthyloxamid, $NH_2-C_2O_2-N(C_2H_5)_2$; asymm. Piperylenoxamid, $NH_2-C_2O_2-NC_5H_{10}$; Parabansäure, $C_2O_2=(NH)_2=CO$; Toluylenoxamid, $C_2O_2=(NH)_2=C_7H_6$; Uräthanophenyloxanilid vom Schmelzp. 351°, $CO_2C_2H_5-NH-C_6H_4-NH-C_2O_2-NH-C_6H_5$ (1.4); Amidotolyloxanilid vom Schmelzp. 185°, $NH_2-C_6H_3(CH_3)-NH-C_2O_2-NH-C_6H_5$ (2.4); Rubean, $C_2S_2(NH_2)_2$, welches sofort Schwefelkupfer abscheidet, und Oxamidquecksilberoxyd, $Hg=(NH-C_2O_2-NH_2)_2H_2O$. Aus diesen Ergebnissen zieht Verfasser folgende Schlüsse: In der Gruppe $-C{<}_{NH_2}$ können zwei Valenzen des Kohlenstoffs in mannigfaltiger Weise gesättigt sein, ohne dafs dies einen Einflufs auf die Biuretreaction hat, und dasselbe scheint auch bezüglich des Methylenwasserstoffs des Malonamids zu gelten. Werden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden NH_2 symmetrisch oder asymmetrisch substituirt, so verschwindet die Biuretreaction; beim Malonamid ist dieses schon nach Substitution eines einzigen Wasserstoffatoms der Fall. Letzteres ist auch für Biuret wahrscheinlich, aber nicht mit Sicherheit festgestellt, da zwei der beobachteten Fälle sich auf den Eintritt von Säureradicalen beziehen und für das Phenylbiuret die Formel $C_6H_5N=(CO-NH_2)_2$ zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher erwiesen ist. Beim Oxamid ist die Substitution *eines* Wasserstoffatoms ohne Einflufs auf die Befähigung zur Biuretreaction, wohl aber von Einflufs auf Intensität und Form derselben. Findet sich also in gröfseren Atomcomplexen ein endständiger Oxamidrest, dann ist die Verbindung reactionsfähig. — Analog wie mit Kupfersalzen

verbindet sich das Biuret mit anderen Schwermetallsalzen, aber nur die Nickelverbindungen sind zur Bildung einer dem Biuretkupferoxydkali entsprechenden Substanz befähigt. Die *Biuretnickelsalze* bilden grasgrüne Krystallpulver und sind weniger löslich in Wasser als die Kupferverbindungen. Analysirt wurden die Nickelsulfatverbindung $NiSO_4, 2C_2H_5N_3O_2$ und die Nickelchlorürverbindung $NiCl_2, 2C_2H_5N_3O_2$. Das *Kaliumnickelbiuret*, $Ni(OH)_2, 2KOH, 2C_2H_5N_3O_2$, wird ganz analog der Kupferverbindung aus Nickelacetat gewonnen. Die zuerst gefällte, sattgelbe Masse wandelt sich allmählich in ein aus Blättchen bestehendes Krystallpulver um. Die gelbe wässerige Lösung ist stark alkalisch, Papier quillt in ihr zu einer gallertigen Masse auf, ohne sich zu lösen. — Auch mit Oxamid, Malonamid und ihren Derivaten liefert Nickelsalz bei Gegenwart überschüssigen Alkalis gelbe Lösungen, doch läſst sich diese Reaction nicht in gleichem Maſse zum Nachweis solcher Substanzen verwenden, wie die Biuretkupferreaction, weil die Färbung der Lösung nicht intensiv genug ist. Die intensivste Orangefärbung wurde bei Albuminsubstanzen erhalten. — Zum Schluſs weist Verfasser darauf hin, daſs das Desamidoalbumin die Biuretreaction nicht mehr zeigt, und daſs unter den natürlich sich bildenden Umsetzungsproducten von Albuminkörpern das Asparagin das einzige ist, welches Biuretreaction liefert. Asparaginsäure liefert die Reaction nicht, wohl aber die aus ihr darstellbaren Polyanhydride [1]. *Tf.*

R. Müller. Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge [2]. — Oxalessigester kann in zweierlei Weise auf Harnstoffe einwirken, je nachdem mit 1 Mol. der letzteren 1 oder 2 Mol. Oxalessigester in Reaction treten. Im letzteren Falle entstehen Verbindungen, für welche die Formeln:

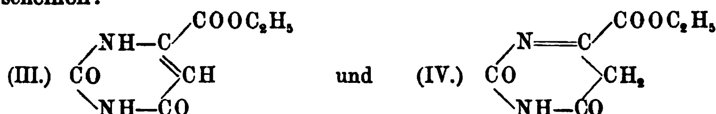


möglich erscheinen. Verfasser hält die Formel (I.) für die richtige, weil es ihm nicht gelang, solche Condensationsproducte mit Triphenylguanidin resp. Diphenylharnstoff darzustellen. Durch Zusammentritt gleicher Moleküle der Harnstoffe und Oxalessigester entstehen unter Austritt von Wasser und Alkohol Derivate des

---

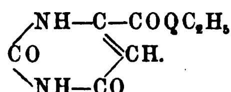
[1]) E. Schaal. JB. f. 1871, S. 738. — [2]) J. pr. Chem. **56**, 475—506.

Uracylcarbonsäureesters, für den wiederum zwei Formeln möglich erscheinen:

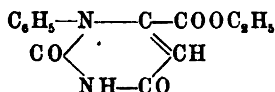


Die erstgenannte Art der Condensation gelang mit Guanidin und mit Harnstoff, die letztgenannte mit Harnstoff, Phenylharnstoff, Methylharnstoff, nicht aber mit Guanidin. — *Dioxalessigesterguanidin*, $NH{=}C{=}[N{=}C_2H_2(COOC_2H_5)_2]_2$. 2 g Guanidincarbonat wurden mit 2 ccm Eisessig und 8 g Oxalessigester zum Aufkochen erhitzt, wobei schliefslich intensive Blaufärbung auftritt. In 24 Stunden erstarrt die Reactionsmasse krystallinisch. Das Product wird aus Alkohol unter Verwendung von Thierkohle umkrystallisirt und bildet farblose, rhombische Tafeln, welche bei 147° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, löst sich in kalten Alkalien, fällt aber mit Säuren nicht wieder aus; löst sich nicht in kalter, verdünnter Salzsäure, leicht aber in Essigsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge wird kein Ammoniak gebildet. Dasselbe Product wird, jedoch in weit schlechterer Ausbeute, bei directem Erhitzen der Componenten auf dem Wasserbade ohne Zusatz von Eisessig erhalten. — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das Dioxalessigesterguanidin verseift. Der Oxalessigester wurde dabei als ein Barytsalz der Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_{15}Ba$ isolirt, welches auch aus reinem Oxalessigester dargestellt werden konnte, wenn derselbe mit alkoholischem Ammoniak und dann mit Baryumchlorid behandelt wurde. — *Dioxalessigesternitrosoguanidin*, $NO{-}N{=}C{=}[N{=}(C_2H_2{-}COOC_2H_5)_2]_2$, in alkoholischer Lösung mit gasförmiger, salpetriger Säure dargestellt, fällt als weifser Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 127 bis 128° (unter Zersetzung) krystallisirt. Es lieferte beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure kein Hydroxylamin, dagegen zeigt es die Liebermann'sche Farbenreaction. — Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dioxalesterguanidin lieferte einen in Prismen vom Schmelzp. 98,5° schmelzenden Körper. Die Einwirkung von Natriumäthylat führte zu keinem positiven Resultat. — *Dioxalessigestercarbamid*, $CO{=}[NH{=}(C_2H_2{-}COOC_2H_5)_2]$, wird in der gleichen Weise wie das Guanidinderivat mit 2 g Harnstoff, 2 ccm Eisessig und 12 g Oxalessigester erhalten, schmilzt bei 104° und zeigt die gleichen Löslichkeits-

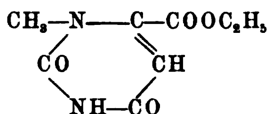
verhältnisse wie jenes, nur löst es sich nicht in kalter Essigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein, eine glatte Verseifung wurde nicht beobachtet. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wurde nur die Entstehung von salpetersaurem Harnstoff (?) beobachtet. — *Uracilcarbonsäureäthylester*:



2 g Harnstoff, 6 g Oxalessigester und 2,5 ccm Eisessig werden am Rückflufskühler auf dem Wasserbade unter Einleiten eines Salzsäurestromes eine halbe Stunde lang erhitzt und die dickflüssige, nach Essigester riechende Masse 48 Stunden stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Ester bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 189°, ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether. Er löst sich in warmen Alkalien und fällt beim Ansäuern aus, ebenso in warmer Essig- und Salzsäure, aus denen er beim Erkalten krystallisirt. — *Monoacetyluracilcarbonsäureäthylester*, $C_7H_7N_2O_4$—C_2H_3O, wurde durch Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 139° und wird beim Erwärmen mit Wasser verseift. — Ein *Silbersalz des Uracylcarbonsäureesters*, $C_7H_7N_2O_4Ag$, wurde aus alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gefällt und konnte mit kaltem Wasser gewaschen werden. Bei der Einwirkung von Jodmethyl bei 100° wurde ein Methylirungsproduct vom Schmelzp. 112° erhalten, das noch der näheren Untersuchung bedarf. — Durch Natriumäthylat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung wird der Uracylcarbonsäureester schon in der Kälte verseift und es fällt ein Salz von der Zusammensetzug $C_5H_3N_2O_4Na_2$, welches in wässeriger Lösung mit Silbernitrat ein dunkelgelbes Silbersalz, $C_5H_2N_2O_4Ag_2$, liefert. — Die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung des Uracylcarbonsäureesters führte zu einem Körper $C_9H_8N_6O_8$ vom Schmelzp. 240°, welcher ein Sibersalz der Formel $C_9H_6N_6O_8Ag_2$ und mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung der Zusammensetzung $C_7N_6O_8Na_4$ liefert. Derselbe Körper vom Schmelzp. 240° wurde bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Ester erhalten. — Eine Condensation des Esters mit Benzaldehyd konnte nicht erzielt werden. — *Phenyluracilcarbonsäureäthylester*:



wurde in gleicher Weise wie der Uracylcarbonsäureester aus 3 g Phenylharnstoff, 4 g Oxalessigester und 12 ccm Eisessig erhalten. Er bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 185°, ist schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig und absolutem Alkohol. Bei der Einwirkung von 3 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 100° liefert er eine Dinatriumverbindung, deren wässerige Lösung durch Kohlensäure und Essigsäure nicht, wohl aber (unter Kohlensäureentwickelung) durch verdünnte Salzsäure gefällt wird. Das Product, durchsichtige, verfilzte Nadeln, welche bei 272° schmelzen, wird als β-Phenyluramidoacrylsäure, NH_2–CO–N(C_6H_5)–CH=CH–COOH, angesprochen. Es löst sich in Wasser und Alkohol, in Alkalien schon in der Kälte. — *Methyluracilcarbonsäureäthylester*:



aus 2 g Methylharnstoff, 5 g Oxalessigester und 4 ccm Eisessig erhalten, bildet seideglänzende, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 139,5°, ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Aus warmer Essigsäure oder Salzsäure krystallisiren beim Erkalten Nadeln. Analog wie beim Phenylderivat wurde auch hier ein alkalilöslicher Körper erhalten, der noch nicht bei 300° schmilzt und als β-Methylamidoacrylsäure angesprochen wird. *Tf.*

William Kramm. Ueber ein neues Kreatininderivat[1]). — Bei der Weyl'schen Reaction scheidet sich beim Umrühren ein krystallinischer Niederschlag aus dem Harn aus, welcher in verdünnten Mineralsäuren, verdünnter Natronlauge und überschüssigem Ammoniak löslich ist. Aus den gelb gefärbten alkalischen Lösungen wird er durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder abgeschieden. Die Analyse ergab die Formel eines Nitrosokreatinins, $C_4H_6N_4O_2$. Es kann auf dieselbe Weise, wie aus Harn, auch aus Kreatinin gewonnen werden. Es giebt eine in Wasser unlösliche Silberverbindung. *v. Lb.*

Wilhelm Kerp und Karl Unger. Ueber einige substituirte

---

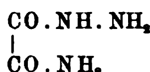
[1]) Centr. f. med. Wiss. **35**, 785—787; Chem. Centr. **69**, I, 37—38.

Amide der Oxalsäure[1]). — Um Glycocholsäure synthetisch darzustellen, haben die Verfasser Cholsäureäthylester auf amidoessigsaures Kalium bei niedriger Temperatur einwirken lassen, allein die erwartete Einwirkung blieb aus. Um zu entscheiden, ob Glycocoll überhaupt unter diesen Umständen mit einem Säureester unter Alkoholaustritt reagiren kann, wurden diesbezügliche Versuche mit Oxalsäureester ausgeführt und eine leichte Einwirkung constatirt. Aus Glycocollkalium in wässeriger Lösung wurde beim Zufügen von Oxalester nach kurzem Schütteln eine Lösung gewonnen, aus der, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, das *Oxalyldiglycocoll* oder *Oxamiddiessigsäure*, $CO_2H.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$, sich ausschied. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, in den übrigen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Das Silbersalz, $C_6H_6N_2O_6Ag_2$, giebt mit Jodmethyl den *Dimethylester* der Säure. Dieser bildet dünne Blättchen vom Schmelzp. 138 bis 140°. Mit der gleichen Leichtigkeit reagirt Oxamethan mit Glycocollkalium unter Bildung von *Amidooxalylglycocoll* oder *Oxamidoessigsäure*, $NH_2.CO.CO.NH.CH_2.CO_2H$. Die in heifsem Wasser lösliche Säure schmilzt bei 224 bis 228°. Aethyloxalsäurechlorid reagirt mit dem Chlorhydrat des Glycocolls, wobei *Oxamethanessigsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$, entsteht, eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 197 bis 198° siedet. Dieser Ester setzt sich mit Glycocollkalium zu dem *Monoäthylester der Oxamiddiessigsäure* um, welcher in bei 164 bis 165° siedenden Nadeln krystallisirt. Das α-Alanin reagirt, unter denselben Umständen wie Glycocoll, nicht mit Oxalester. Dagegen gelang es durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf das Chlorhydrat des α-Amidopropionsäureesters, den *Oxamethanpropionsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, darzustellen. Der Ester bildet ein dickflüssiges Oel, das unter 14 mm Druck zwischen 160 und 162° siedet. Die Versuche, Glycocoll auf den Estern der Ameisensäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure einwirken zu lassen, führten zu keinem Ergebnifs. *Ht.*

Wilhelm Kerp u. Karl Unger. Ueber das Semioxamazid[2]). — Das Semicarbazid wird zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen angewendet, da aber manche Ketone zwei isomere Modificationen von Semicarbazonen liefern, suchten Kerp und Unger nach einem noch besseren Reagens, welches sie im *Semioxamazide*:

---

[1]) Ber. 30, 579—585. — [2]) Daselbst, S. 585—593.



erblickten. Es hat sich aber erwiesen, dafs mit dem Semioxamazid nur die Aldehyde, nicht aber die Ketone leicht und gleichartig reagiren. Verfasser empfehlen deshalb dieses Reagens nur für solche Fälle, wenn isomere Semicarbazone vorliegen und wenn es sich um die Identificirung der Aldehyde handelt. Zur Darstellung des Semioxamazids wird eine wässerig-alkoholische Hydrazinlösung mit 9 g Oxamäthan versetzt und erwärmt. Die entstandenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt, sie schmelzen bei 220 bis 221° unter Zersetzung, sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und Alkalien, reduciren das Silbernitrat in der Kälte. Von den Salzen des Semioxamazids sind das Chlorhydrat, das Sulfat und zwei Kupfersalze dargestellt worden: das blaue Salz, $NH_2.CO.CO.N(CuCl)NH_2.HCl$, und das grüne Salz, $[NH_2.CO.CO.N(NH_2)Cu]_2 + H_2O$. Der *Semioxamazidharnstoff*, $C_3H_6N_4O_3$, bildet feine Nadeln aus heifsem Wasser, er schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Beim Erhitzen des Azids auf 145° spaltet sich Ammoniak ab und entsteht das Ammonsalz. — Mit den Aldehyden reagirt das Semioxamazid leicht, indem man zu der wässerigen, auf 30° erwärmten Lösung des Azids die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzufügt. *Benzaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_2$, schmilzt bei 264°. *Zimmtaldehydsemioxamazon* schmilzt bei 274° unter Zersetzung. *Salicylaldehydsemioxamazon*, $C_9H_9N_3O_3$, gelbliche, bei 255° schmelzende Nadeln. *Citralsemioxamazon* schmilzt bei 190 bis 191° *Furfurolsemioxamazon*, $C_7H_7N_3O_3$, kann bei den quantitativen Bestimmungen des Furfurols Anwendung finden. — Versuche mit Aceton, Benzyl und Diphenylenketon verliefen ohne Ergebnifs. *Acetophenonsemioxamazon*, $C_{10}H_{11}N_3O_2$, schmilzt bei 214°. *Acetessigestersemioxamazon*, $C_8H_{13}N_3O_4$, schmilzt bei 125 bis 127°. *Carvonsemioxamazon* schmilzt bei 187 bis 188°. *Methylhexanonsemioxamazon*, $C_9H_{15}N_3O_2$, schmilzt bei 153 bis 154°. *Menthonsemioxamazon*, $C_{12}H_{21}N_3O_2$, schmilzt bei 177°. *Wr.*

A. F. Hollemann[1]) hat die *Nitrobarbitursäure* und die *Dimethylnitrobarbitursäure* im Hinblick auf seine[2]) und die Untersuchungen von Hantzsch und Schultze[3]) über die Isomerie der Nitrokörper untersucht. Er erhielt die *Nitrobarbitursäure* aus der Harnsäure durch Umwandlung derselben in Alloxantin, Barbitur-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 162. — [2]) Daselbst 15, 365. — [3]) JB. f. 1896, S. 1082.

säure und Nitrobarbitursäure und die *Dimethylnitrobarbitursäure* gemäfs den Angaben von Andreasch[1]), von dem Caffeïn ausgehend, durch Umwandlung desselben in Amalinsäure, Dimethylalloxan, Dimethylviolursäure und Dimethylnitrobarbitursäure. Betreffs der Salze der Nitrobarbitursäure ist noch zu erwähnen, dafs das Baryumsalz derselben sowohl durch freie Schwefelsäure, als auch durch Kaliumsulfatlösung zersetzt wird, und dafs die Darstellung des Trisilbersalzes am besten gelingt, wenn man die Säure in 3 Aeq. Kalilauge löst und diese Lösung mit einer 3 Mol. Silbernitrat enthaltenden Lösung vermischt. Verfasser wies nun nach, dafs, entsprechend seiner (l. c.) Annahme, die Isonitroverbindungen in wässeriger Lösung intensive gelbe Farbe besitzen, und gemäfs der Annahme von Hantzsch und Schultze (l. c.), dafs die wirklichen Nitrokörper in wässeriger Lösung kein elektrisches Leitungsvermögen besitzen, während die Isonitroverbindungen in wässeriger Lösung den galvanischen Strom gut leiten, dafs die Nitrobarbitursäure und die Dimethylnitrobarbitursäure *Isonitroverbindungen* sind. *Wt.*

R. van Linge. Einwirkung einer alkalischen Lösung von KOBr auf die Diamide der Malonsäure und Bernsteinsäure (V.)[2]). — Es gelang nicht, aus dem Malonsäurediamid das Bromamid oder dessen Kaliumsalz zu erhalten. Als einziges stickstoffhaltiges Product entstand Ammoniak, ferner Oxalsäure und Malonsäure. — Das Succindiamid gab ein krystallisirtes *Bromamid*[3]), welches bei 114° unter schwacher Verpuffung schmilzt.

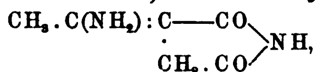
Einwirkung von KOBr auf Amide ungesättigter Säuren (VI.). — Aus dem Fumaramid wurde das Bromamid, $(CHCONHBr)_2$, vom Schmelzp. 163 bis 166° erhalten. Beim Umkrystallisiren desselben aus Eisessig entwickelt sich Brom. Die alkalische Lösung des Bromamids giebt mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $(CHCONBrAg)_2$, als pulverigen, weifsen, sehr lichtempfindlichen Niederschlag. — Es ist nicht gelungen, das Aethylendiamin zu erhalten. Bei der Einwirkung von Baryumhypobromit auf das Fumaramid bildet sich Ammoniak, Baryumcarbonat und Fumarsäure. Als Fumaramid (1 Mol.) bei —2° mit einer alkalischen Kaliumhypobromitlösung (2 Mol. KOBr und 4 Mol. KOH) bis zum Verschwinden der Reaction auf unterbromige Säure behandelt wurde, entstand in einer Ausbeute von 70 Proc. des angewandten Diamids *Malein-*

---

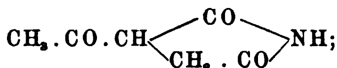
[1]) Monatsh. Chem. 16, 17, 26. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 53—56. — [3]) van Dam, JB. f. 1896, S. 843.

säureamid, welches durch seine Krystallform und durch die Ueberführung in Maleïnsäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erkannt wurde. Das Maleïnsäureamid giebt mit KOBr ein Bromamid, welches sich alsbald in Fumaramid zurückverwandelt. *Hr.*

Icilio Guareschi. Ueber das α-Aminoäthylidensuccinimid und das Acetylsuccinimid [1]). — Durch Einwirkung von gasförmigem, oder von alkoholischem Ammoniak auf Acetbernsteinsäureäthylester erhielten Conrad und Epstein [2]), sowie später Emery [3]) α-Aminoäthylidenbernsteinsäureester, $CH_3 . C(NH_2) : C(CO_2 C_2 H_5) . CH_2 . CO_2 C_2 H_5$. Als Verfasser Acetbernsteinsäureester mit concentrirtem Ammoniak*wasser* sechs bis acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefs, krystallisirte in geringer Menge (4 bis 5 Proc. des angewandten Esters) *α-Aminoäthylidensuccinimid*



aus. (Ein zweites in Lösung gebliebenes Reactionsproduct soll später beschrieben werden.) Das Imid krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, nadelförmigen Prismen, welche bei 240° etwas braun werden und bei 274 bis 275° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in 195 Thln. Wasser von 15°, leichter in siedendem Wasser, wenig in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung des Imids reagirt neutral. In verdünnter Kalilauge löst es sich sehr leicht. Die wässerige Lösung wird von essigsaurem Eisenoxyd nicht verändert; mit Eisenchlorid färbt sie sich rothviolett, wahrscheinlich nach vorausgegangener Zersetzung des Imids. Die heifs gesättigte, mit einigen Tropfen Ammoniakwasser versetzte wässerige Lösung des Imids giebt mit Silbernitrat die *Silberverbindung* $C_6H_7N_2O_2Ag$, lange, prismatische, farblose, seideglänzende Blätter, fast unlöslich in kochendem Wasser. In Salzsäure löst sich das Imid unter Zersetzung in Chlorammonium und *Acetylsuccinimid*



durch Eindunsten der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man letzteres für sich. Es bildet farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 84 bis 87°, leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer, giebt mit Silbernitrat und etwas Ammoniak einen Niederschlag und mit Eisen-

---

[1]) Ann. chim. farm. 25, 97—102; Atti R. Accad. Torino 31, 31—36. — [2]) JB. f. 1887, S. 1722. — [3]) JB. f. 1890, S. 1604.

chlorid sofort eine intensiv violette Färbung. — Durch Erwärmen des α-Aminoäthylidensuccinimidsilbers mit Aethyljodür konnte eine Aethylverbindung in reinem Zustande nicht erhalten werden. Dagegen geht das α-Aminoäthylidensuccinimid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das *Acetylderivat*

$$\begin{array}{l} CH_3.C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!CO \\ \quad\;\; \cdot \qquad\quad \cdot \qquad\qquad\!\! \rangle NH \\ \quad NHC_2H_3OCH_2.CO \end{array}$$

über. Dieses krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 233 bis 234° unter Bräunung schmelzen. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid entweder gar nicht, oder nur schwach und erst nach längerer Zeit. Mit Silbernitrat und etwas Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag der *Silberverbindung* $C_8H_9N_2O_3Ag$. Verfasser hält dafür, dafs dem von Weltner[1]) aus Phenylacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Product nicht die dafür angenommene Lactamformel zukomme, sondern dafs es *α-Aminoäthylidenphenylsuccinimid*

$$\begin{array}{l} CH_3.C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!CO \\ \quad\;\; \cdot \qquad\quad \cdot \qquad\qquad\!\! \rangle NH \\ H_2NC_6H_5.CH.CO \end{array}$$

sei. *O. H.*

A. Piutti. Ueber die Bildung des activen β-Asparagins[2]). — Das rechtsdrehende, im Gegensatz zu seinem optischen Antipoden süfs schmeckende Asparagin ist vom Verfasser[3]) in sehr geringer Menge aus gekeimten Wicken erhalten worden. Die von Walden[4]) ohne vorausgegangene Racemisirung vollzogene Umwandlung der l-Aepfelsäure in die d-Aepfelsäure und vice versa gab Veranlassung zu dem Versuche, die l-Bromsuccinaminsäure, welche man durch Diazotirung und gleichzeitige Bromirung des l-Asparagins erhält, zur directen Darstellung des d-Asparagins zu verwerthen. Die Amidirung der l-Bromsuccinaminsäure durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur giebt fast quantitativ das bei 210 bis 212° sich zersetzende Ammonsalz der Fumaraminsäure. Wird jedoch die Bromaminsuccinsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 160° erhitzt, so bildet sich neben amorphen, fluorescirenden Substanzen eine kleine Menge eines in Alkohol schwer löslichen, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 275° sich zersetzenden Körpers, der sich mit dem *Aspartimid*[5]) identisch erwiesen hat.

[1]) JB. f. 1885, S. 1418. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, 143—149. — [3]) JB. f. 1886, S. 1343 f. — [4]) Ber. 30, 133. — [5]) JB. f. 1888, S. 1816 f.; Körner u. Menozzi, JB. f. 1887, S. 1533 ff.

Diese Substanz entsteht offenbar durch Addition von Ammoniak an die doppelte Bindung des zuerst gebildeten Fumarsäurederivats unter nachheriger Abspaltung von Wasser und Ammoniak:



Dieses Aspartimid ist von Körner und Menozzi durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in ein inactives Asparagin übergeführt worden, welches von La Valle durch seine Krystallform als ein Gemisch gleicher Theile der beiden activen Asparagine erkannt worden ist. Die optisch activen Verbindungen bilden sich also auch in diesem Falle durch Vermittelung intermediärer inactiver Substanzen. — Da Verfasser gemeinsam mit Giustiniani[1]) beobachtet hatte, dafs mit Leichtigkeit eine Addition von Aminbasen an die doppelte Bindung des Maleïnsäureanhydrids stattfindet, so wurde der einfachste Fall, die Einwirkung des Ammoniaks auf Maleïnsäureanhydrid, näher untersucht. Nach Anschütz[2]) bildet sich bei dieser Reaction in Chloroform- oder Benzollösung nur Maleïnaminsäure. Wird dagegen eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung von 105 bis 110° auf Maleïnsäureanhydrid einwirken gelassen, so erhält man ein gelbliches Product, welches, in Wasser gelöst und mit Peligot's Kupferoxyd behandelt, eine intensiv blau gefärbte Lösung giebt, aus der sich nach und nach kleine Krystalle eines in Wasser fast unlöslichen Kupfersalzes abscheiden. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem Salze ein Gemisch der beiden activen Asparagine. Die bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden von Scacchi[3]) eingehend untersucht und mit den von verschiedenen Seiten[4]) schon gemessenen Asparaginkrystallen identisch befunden. Unter den hemiëdrischen Krystallen waren complementäre Zwillinge oft vertreten. Da etwa der vierte Theil des Maleïnsäureanhydrids in d-Asparagin umgewandelt wird, so erscheint diese Methode der Darstellung des letztgenannten Körpers vortheilhaft. *Hr.*

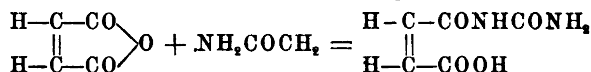
W. van Dam. Ueber die Einwirkung alkalischer Hypobromite auf Asparagin[5]). — Um die Annahme einer verschiedenartigen Constitution für das inactive und die beiden activen Asparagine[6]) experimentell zu prüfen, wurde Kaliumhypobromit

---

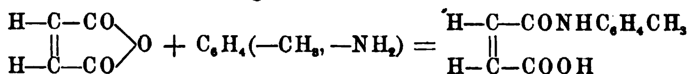
[1]) Gazz. chim. ital. 26, 431. — [2]) JB. f. 1890, S. 1580. — [3]) Vgl. Original. — [4]) C. F. Rammelsberg, Handbuch der Krystallphysik, II. Abth., S. 187. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 26—32. — [6]) V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., S. 838—840.

zunächst auf das natürliche l-Asparagin einwirken gelassen. Allein weder durch dieses Reagens noch durch Baryumhypobromit gelang es, die erwartete *α-β*-Diaminopropionsäure zu erhalten. Bei Anwendung von 1 Mol. Hypobromit auf 1 Mol. Asparagin bleibt ein Theil des letzteren unverändert, während etwa 17 Proc. zersetzt werden unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure. Bei Anwendung von 3 Mol. KOBr entsteht aus dem Asparagin Bromoform, viel Kohlensäure und wenig Oxalsäure. *Hr.*

Fr. L. Dunlap und J. K. Phelps. Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen auf Maleïnsäureanhydrid [1]). — Nachdem Dunlap [2]) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Harnstoff auf die Anhydride zweibasischer Säuren sich Säuren bilden, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in die Säureimide übergehen, untersuchten die Verfasser die Einwirkung von Harnstoff auf Maleïnsäureanhydrid und fanden, dafs dieselbe nach der Gleichung:



vor sich geht. Sie erhielten durch Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Maleïnsäureanhydrid auf 100 bis 105° die *Maleürsäure*, $C_5H_6O_4N_2$, welche unter Zersetzung bei 167,5 bis 168° schmilzt, in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich und in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Aether unlöslich ist. Durch Erhitzen dieselbe in das Maleürsäureimid überzuführen, gelang auf keine Weise. Nach der von Anschütz [3]) für die Darstellung von Anilinsäure angegebenen Methode erhielten die Verfasser *p-Tolylmaleaeminsäure* nach der Gleichung:



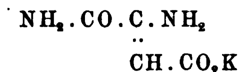
durch Einwirkung von p-Toluidin auf Maleïnsäureanhydrid in trockener Chloroformlösung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, unter Gasentwickelung bei 201° schmelzenden, in Aether, Aceton und heifsem Alkohol leicht löslichen, in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser unlöslichen Nadeln. Die auf dieselbe Weise dargestellte *o-Tolylmaleaeminsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, dicke, hellgelbe, bei 117,5

---

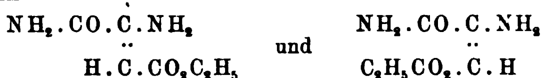
[1]) Amer. Chem. J. 19, 492—496. — [2]) JB. f. 1896, S. 1326. — [3]) JB. f. 1887, S. 1953; Ber. 20, 3214.

bis 118° schmelzende, in Aceton und Alkohol leicht, in Chloroform schwer, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Wasser und Aether nicht lösliche Prismen. Die ebenso gewonnene *β-Naphtylmaleaeminsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben, unter Gasentwickelung bei 200° schmelzenden, in Aceton und Alkohol löslichen, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser unlöslichen Nadeln. Auch α-Naphtylamin scheint sich mit Maleïnsäureanhydrid zu verbinden, das Einwirkungsproduct ist aber nicht näher untersucht. *Wt.*

R. Thomas Mamert. Constitution des dérivés aminofumariques et aminomaléiques[1]). — Die früher[2]) beschriebenen Aminofumarverbindungen wurden, behufs Feststellung ihrer Constitution, mit Aluminiumamalgam reducirt. Das *aminofumaramidsaure Kalium* gab hierbei das bei 125° schmelzende Isoasparagin und besitzt also die Constitution:



Dieselbe Verbindung wurde aus *Aminofumaramidsäureäthylester* (Schmelzp. 139,5°) und *Aminobutenamidsäureäthylester* (Schmelzp. 119,5°) erhalten. Dieselben sind also stereoisomer und besitzen die Formeln:

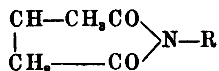


Bei der Reduction des *Aethylkaliumaminofumarats* trat Verseifung ein und es wurde nur inactives Asparagin erhalten. Die Constitution liefs sich also nicht ermitteln; weil aber wässeriges Ammoniak in der Kälte und alkoholisches Ammoniak bei 160° ohne Einwirkung ist, nimmt Verfasser an, dafs die Estergruppe der Amidogruppe nicht benachbart ist und formulirt die Verbindung:



Ht.

M. Kling. Ueber einige alkylirte Imide der Pyroweinsäure, sowie über einige Condensationen von Alkyltartrimiden mit Säurechloriden[3]). — M. Kling stellte folgende Alkylpyrotartrimide von der allgemeinen Formel:

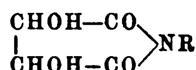


[1]) Bull. soc. chim. 17, 60—66. — [2]) Daselbst 11, 480; 13, 487. — [3]) Ber. 30, 3039—3043.

dar, indem er die sauren Alkylaminsalze der Destillation unterwarf:

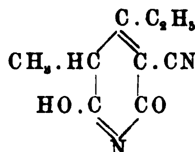
$R = CH_3$	. . . .	Siedep.	223°
$= C_2H_5$	. . . .	„	222—223°
$= C_3H_7$	. . . .	„	233—234°
$= C_6H_5CH_2$	. . . .	„	315°
$= C_6H_5$	. . . .	Schmelzp.	107°

Er erhielt aufserdem durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkyltartrimide von der Formel:



Acylalkyltartrimide, z. B. Dibenzoyläthyltartrimid, Schmelzp. 159 bis 160°; Phtalylmethyltartrimid, Schmelzp. 180°. Dicinnamylmethyltartrimid, welches in Verbindung mit Benzol bei 80 bis 81°, benzolfrei bei 70 bis 72° schmilzt und aufserdem in ein höher schmelzendes Isomeres vom Schmelzp. 95° übergeführt werden kann. Beide Formen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, jedoch nicht ganz gleich stark. Es soll hier eine durch asymmetrischen dreiwerthigen Stickstoff hervorgerufene Isomerie vorliegen. *Mg.*

Luigi Sabbatini. Ueber einige Derivate des Propionylpropionsäureesters[1]. — Schüttelt man Propionylpropionsäureester (Siedep. 98°) mit Ammoniak, so erhält man, neben Aminoester, Propionylpropionamid. Wird dieses mit Cyanessigester versetzt, so entsteht eine klare Lösung, aus der nach einigen Tagen ein Ammoniumsalz sich abscheidet. Salzsäure macht aus diesem *Methylcyanäthylglutaconimid:*



ein Derivat des Dihydropyridins frei. Es krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei 261 bis 262° und besitzt saure Eigenschaften. Dargestellt wurden folgende Salze: Ammonium-, Silber-, Natrium-, Baryum- und Kupfersalz. Analog bildet sich bei Einwirkung von Methylamin Propionylpropionmethylamid, das mit Cyanessigester behandelt *Methylcyanäthylglutaconmethylimid* (als Ammoniumsalz)

[1] Atti Accad. Torino 32, Sp. 14; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 904.

giebt. Dieses Imid schmilzt bei 198° und besitzt gleichfalls saure Eigenschaften. Beide Imide werden von Eisenchlorid blau gefärbt. *Ht.*

Otto Bromberg. Ueber die Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid[1]. — Alloxan und seine Dimethylverbindung wurde mit dem Semicarbazid combinirt. *Alloxansemicarbazid*, $C_5H_9N_5O_6$, ist in verdünntem Alkali löslich, stellt breite Nadeln dar. Mit verdünnten Säuren erwärmt, geht es in *Anhydroalloxansemicarbazid*, $C_5H_7N_5O_5$, über. Feine farblose Nadeln, die in verdünnten Alkalien löslich sind und Fehling'sche Lösung reduciren. Bei Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit nicht zu viel Silbernitrat erhält man einen farblosen gallertartigen Niederschlag. Bei der Oxydation entsteht aus der Anhydroverbindung eine Substanz, die die Murexidreaction giebt. — *Dimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_{11}N_5O_5$, krystallisirt aus Wasser in schiefen Tafeln. — *Anhydrodimethylalloxansemicarbazid*, $C_7H_9N_5O_4$, wird durch Kochen von Dimethylalloxan mit salzsaurem Semicarbazid erhalten, wobei es in feinen, farblosen, sechsseitigen Blättchen ausfällt. Durch Erwärmen mit Alkali entsteht die Verbindung $C_6H_{11}N_5O_3$ nach folgender Gleichung: $C_7H_9N_5O_4 + H_2O = C_6H_{11}N_5O_3 + CO_2$. Alle beschriebenen Substanzen haben keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern sie werden bei der höheren Temperatur zersetzt. *Wr.*

Analyse des Harns.

Charles Platt. The normal urine[2]. — Verfasser hat aus den zahlreichen, in der Literatur vorkommenden Angaben über die Beschaffenheiten und Zusammensetzung des normalen Harns die Mittelzahlen ausgerechnet. Der Normalharn hat eine helle bernsteinähnliche oder strohgelbe Farbe, ist klar oder enthält eine sehr leichte, von Schleim herrührende Trübung, einen aromatischen Geruch, saure Reaction, welche, auf 24 Stunden berechnet, 2 bis 4 g Oelsäure entspricht. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° für Erwachsene 1,015 bis 1,025, speciell für Männer 1,020, für Weiber 1,018. Quantität beträgt 1100 bis 1600 ccm in 24 Stunden, speciell für Männer 1450 ccm (22 ccm für ein Kilogramm Körpergewicht), für Weiber 1250 ccm.

---

[1] Ber. 30, 131—134. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 19, 382—384.

	In normalem Harn in 24 Stunden Gramm	Mittelwerthe für Erwachsene		
		Männer		Weiber
		Gramm in 24 Stund.	Gramm für 1 kg Körpergew.	Gramm in 24 Stund.
Gesammtmenge der festen Stoffe	45,0 bis 65,0	60,0	0,91	51,0
Harnstoff	20,0 „ 50,0	34,0	0,51	30,0
Harnsäure	0,3 „ 0,8	0,6	0,009	0,5
Kreatinin	0,4 „ 1,3	0,9	0,014	0,8
Hippursäure	0,4 „ 1,0	0,7	0,010	0,6
Xanthin, Sarcin etc.	0,001 „ 0,010	0,005	—	—
Oxalsäure	0,020 „ 0,030	0,025	—	—
Glycerinphosphorsäure	0,010 „ 0,020	0,015	—	—
Propion-, Valerian-, Capron- und Buttersäure	0,008 „ 0,080	0,040	—	—
Phenol, Kresol etc.	0,005 „ 0,020	0,010	—	—
Schwefeldioxyd in Aetherschwefelsäuren	0,090 „ 0,500	0,250	—	—
Indoxylschwefelsäure als Indigo	0,005 „ 0,019	0,008	—	—
Rhodanwasserstoff	0,001 „ 0,008	0,004	—	—
p-Oxyphenylessig-, p-Oxyphenylpropion-, Dioxyphenylessig- und p-Oxyphenylglycolsäure	0,010 „ 0,030	0,020	—	—
Gallensalze	0,0 „ 0,010	0,008	—	—
Urobilin, Urochrom etc.	0,080 „ 0,140	0,125	—	—
Kohlehydrate	0,014 „ 0,075	0,044	—	—
Das Reductionsvermögen des Normalharns entspricht im Mittel 0,3 Proc. Glucose.				
Chlor	5,0 „ 10,0	7,3	0,110	6,0
Phosphorpentoxyd	2,0 „ 3,5	3,0	0,045	2,5
Schwefeltrioxyd	1,5 „ 3,0	2,2	0,033	1,9
Kaliumoxyd	2,5 „ 3,5	3,0	0,045	2,8
Natriumoxyd	4,0 „ 6,0	4,5	0,068	4,0
Ammoniak	0,5 „ 0,8	0,72	0,010	0,6
Calciumoxyd	0,2 „ 0,4	0,30	0,0045	0,28
Magnesiumoxyd	0,3 „ 0,5	0,40	0,0066	0,35
Eisen	0,001 „ 0,010	0,007	—	—
Salicylsäure, Kohlensäure, Wasserstoffsuperoxyd, Nitrate, Nitrite, Mangan, Kupfer	Spuren	—	—	—

Aufserdem wurden noch Spuren von folgenden Substanzen im Normalharn gefunden: Fleischmilch-, Bernstein-, Glycuron-, Oxalursäure, Aceton, Inosit, Cystin, Taurin, Urorubinogen, Urorubin, Giacosa's Pigment, Skatoxylglycuronsäure (oft in beträchtlichen Mengen), Skatoxylglycuronsäure, Nephrozymase, Pepsin und andere Fermente, Pseudoxanthin, Paraxanthin, Heteroxanthin, Guanin, Adenin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Protocatechusäure etc. Der Normalharn enthält 15,957 Vol.-Proc. Kohlendioxyd, 0,658 Vol.-Proc. Sauerstoff und 7,775 Vol.-Proc. Stickstoff im gasförmigen Zustande in der Lösung. *Wr.*

Bruno Bardach. Ueber den Einflufs einiger Medicamente auf die Analyse des Harns [1]. — Nach Kjeldahl läfst sich der Stickstoffgehalt eines salpeterhaltigen Harns nicht richtig bestimmen, da bei Zusatz von Schwefelsäure Stickstoffoxyde entweichen, dies gilt auch von der Jodlbaur-Förster'schen Modification des Kjeldahl'schen Verfahrens. Verfasser reducirte im Kjeldahlkolben mit Natronlauge und Aluminium, fing das entwickelte Ammoniak auf, behandelte den Rückstand nach Kjeldahl und erhielt durch Summirung der beiden Stickstoffwerthe die richtigen Zahlen. Bei Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig wird bei Anwesenheit von Chlorammon im Harn zu viel Harnstoff gefunden. Die Harnsäurebestimmung nach Salkowski wird durch Lysidin und Piperazin nicht beeinflufst, auch nicht durch Jodkalium, wenn vorsichtig manipulirt wird. *Bl.*

H. Joulie. Bestimmung des Säuregehaltes des Harns [2]. — Verfasser titrirt den eventuell filtrirten Harn ohne Anwendung des Indicators mit einer Lösung von Zuckerkalk, welche auf $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure gestellt ist. Sobald Neutralität erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Calciumphosphat. Da es aus medicinischen Gründen wünschenswerth ist, das Verhältnifs der Säuremenge zum Gesammtextract des Harns zu kennen, wird die auf das Liter gerechnete Säuremenge mit dem Factor $\frac{100}{D - 1000}$ multiplicirt (da man annähernd die um die Einheit verminderte Dichte der Concentration proportional setzen kann). *Bl.*

Huguet. Bestimmung der „ternären“ Stoffe im Harn [3]. — Bei einer vollständigen Harnanalyse bleibt die Summe der ermittelten Substanzen erheblich zurück gegen das Gewicht des

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. 36, 776—784. — [2] Compt. rend. 125, 1129—1130. — [3] Répert. Pharm. [3] 9, 488; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 288.

Trockenextractes. Diese Differenz wird durch die Farbstoffe und derzeit nicht nach bestimmten Verfahren analysirbaren Substanzen, welche Verfasser als „ternäre“ Stoffe bezeichnet, bedingt. Verfasser schlägt vor, die Menge dieser Stoffe nach Ausfällung der Hauptmenge der stickstoffhaltigen Substanzen mittelst Quecksilberchlorid in ähnlicher Weise zu bestimmen, wie nach A. Léwy die organischen Körper im Trinkwasser ermittelt werden. Für die durch Sublimat nicht gefällten stickstoffhaltigen Körper wird eine Correctur angebracht; der in Lösung bleibende Harnstoff ist ohne Wirkung auf das Permanganat. Zuckerhaltige Harne können natürlich so nicht analysirt werden. *Bl.*

W. Marcuse. Ueber die Eisenchloridreaction zum Nachweis gewisser Stoffe im Harn [1]). — Um auf Salicylsäure im Harn zu prüfen, versetzt man den Harn mit Eisenchlorid, wodurch bei Anwesenheit von Salicylsäure eine rothe Färbung entsteht. Da jedoch auch andere Stoffe, z. B. Acetessigsäure, eine Rothfärbung mit Eisenchlorid erzeugen können, so schlägt Verfasser vor, nachdem die rothe Färbung entstanden ist, dieselbe durch einige Tropfen Salzsäure abzuschwächen und dann mit Aether ein- bis zweimal durchzuschütteln. Es mufs dann sofort die Rothfärbung verschwinden, der Harn mufs seine ursprüngliche Farbe wieder annehmen, ein Verhalten, das alle übrigen mit Eisenchlorid rothe Verbindungen liefernden Producte nicht zeigen. Bei starkem Salicylgehalt im Harn entsteht durch Eisenchlorid eine Blaufärbung, die zum Unterschied von gewissen Phenolen beim Verdünnen mit Wasser in Roth umschlägt. Um Antipyrin und Phenacetin, die beide gleichfalls mit Eisenchlorid eine Rothfärbung liefern, zu unterscheiden, bedient man sich zum Nachweis des Antipyrins der Lugol'schen Lösung, nachdem man vorher das Eiweifs entfernt hat. Durch Zusatz eines Tropfens einer Säure kann diese Reaction in ihrer Empfindlichkeit wesentlich gesteigert werden. Auch Phloridzin, das Diabetes hervorrufende Glycosid, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung. *Tr.*

Adolf Jolles. Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Harn [2]). — Auf dem titrimetrischen Wege kann das Eisen im Harn nach der Methode von Hamburger, die von Jolles und Kosmatsch verbessert wurde, bestimmt werden. Die Harnasche wird mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Zinn reducirt und mit Kaliumpermanganat titrirt.

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 181—182. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 149—158.

Für die gewichtsanalytischen Bestimmungen empfiehlt Jolles die von v. Knorre[1]) angegebene Nitroso-β-naphtol-Methode, welche Jolles etwas verbessert. *Wr.*

V. Kulisch. Nachweis von Chloralhydrat im Harn[2]). — Die nach Einnehmen von Chloralhydrat im Harn befindliche Urochloralsäure spaltet sich beim Erwärmen mit Säuren nach der Gleichung $C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$ in Trichloräthylalkohol und Glycuronsäure. Letztere geht beim Destilliren mit Säuren in Furfurol über. Der auf ein kleines Volumen gebrachte Harn wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, dreimal mit Aetheralkohol ausgeschüttelt, das Extract wird mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 destillirt und das Destillat mittelst Papierstreifen, die mit einer Lösung von Xylidin in Essigsäure getränkt wurden, auf Furfurol geprüft. *Bl.*

Max Mosse. Die Aetherschwefelsäure im Harn unter dem Einfluſs einiger Arzneimittel[3]). — Die Menge der im Harn auftretenden Aetherschwefelsäuren kann als Maſs der vorkommenden Fäulniſsprocesse im Darm dienen. Verschiedene Arzneimittel können mit verschiedener Intensität diese Fäulniſsprocesse unterdrücken. Nach den Versuchen Baumann's und seiner Schüler verschwinden die Aetherschwefelsäuren nach der Einnahme von Calomel nicht wegen seiner antiseptischen Wirkung, sondern in Folge der Entleerung des Darmes. Mosse hat bewiesen, daſs *Dermatol* keinen Einfluſs auf die Menge der ausgeschiedenen Aetherschwefelsäuren hat, dasselbe hat er in Bezug auf *Tannigen* gefunden, dagegen schien das Tannalbin eine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren zu bedingen. *Alkohol* übte keinen Einfluſs in dieser Richtung. *Chlorsilber* und *Argonin* haben ebenfalls keinen sichtbaren Einfluſs gehabt. *Wr.*

A. Mallat. Notes sur les urines acétoniques[4]). — Verfasser hat früher mit Cornillon[5]) dargethan, daſs Eisenchlorid ein unsicheres Reagens zum Nachweis von Aceton im Harn ist. Er bestätigt jetzt seine damaligen Angaben mit dem Hinzufügen, daſs Eisenchlorid Acetonharn überhaupt nicht roth färbt. Im normalen Harn finden sich stets Spuren von Aceton, die jedoch nach Gautier nicht mehr als 10 mg pro 24 Stunden betragen. *Mt.*

H. Martz. Volumetrische Bestimmung von Aceton im Harn[6]). — Verfasser wandelt das Aceton in Jodoform um und titrirt

---

[1]) Ber. 20, 283. — [2]) Pharm. Post 30, 303; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 173. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 160—174. — [4]) J. Pharm. Chim. 5, 429—430. — [5]) Daselbst 8, 496. — [6]) Pharm. Centr.-H. 38, 403.

dieses. 50 ccm des Harns werden in einer kleinen Retorte mit 1 ccm Phosphorsäure destillirt, bis 20 ccm übergegangen sind. Alsdann nimmt man zwei Kolben von 250 ccm Inhalt und bringt in den einen 30 ccm Natronlauge (80 $NaOH$ auf 1000), 5 ccm destillirtes Wasser und 25 ccm Jodlösung (25 g Jod + 50 g Jodkalium im Liter), in den anderen dieselben Substanzen in gleicher Menge, nur an Stelle von 5 ccm Wasser setzt man 5 ccm des Destillates. Nach 20 Minuten langer Einwirkung giebt man in jeden Kolben 30 ccm verdünnte Schwefelsäure. Bei ungenügender Jodlösung, was am Verschwinden der gelben Jodfarbe sich zu erkennen geben würde, mufs man die Jodmenge verdoppeln. Das Jod wird schliefslich unter Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Die Differenz der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung, multiplicirt mit 0,001214, giebt die Menge des Acetons. *Tr.*

A. Carpené. Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Zuckers in diabetischen Harnen[1]). — Der, wenn alkalisch, zur Verjagung des Ammoniaks gekochte, wenn sauer, mit Kali neutralisirte Harn mit höchstens 0,2 g Zucker wird mit Bleiacetat gereinigt und filtrirt, das Filtrat wird mit 5 bis 6 g Glycerin und hierauf mit so viel 95 proc. Alkohol versetzt, dafs die Flüssigkeit dann 85 Proc. enthält, von einer etwa entstehenden Ausscheidung abfiltrirt und mit Aetzbaryt versetzt, das durch das Glycerin in Lösung gehalten wird, während die Glycose als Baryumglycosat, $C_6H_{10}O_6Ba$ [nicht $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$], ausfällt, gesammelt, in Baryumsulfat übergeführt und als solches gewogen wird. *Bl.*

Frédéric Landolph. Optische Analyse des Harns. Zucker, dessen Drehvermögen nach dem Erhitzen zunimmt und solcher, dessen Drehvermögen abnimmt [Auszug][2]). — Wirklich diabetischer Harn vergährt nach den Angaben des Verfassers auch bei niedriger Temperatur äufserst rasch. Das Reductionsvermögen des in ihm vorhandenen Zuckers soll doppelt so grofs sein als das des Traubenzuckers. Der wahre diabetische Harn dreht nach dem Kochen stärker als früher, die Zuckerbestimmung durch Vergährung giebt dasselbe Resultat wie die polaristrobometrische Probe, hingegen giebt die Kupferreductionsmethode viel zu hohe Werthe. Deshalb und aus noch anderen angeführten Gründen ist diese Methode zu verlassen. Neben dem erwähnten „thermo-

---

[1]) L'Orosi 20, 157—160; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 645. — [2]) Compt. rend. 125, 118—119.

optisch positiven“ giebt es im Harn auch einen thermooptisch negativen Zucker, der sich im Uebrigen ähnlich verhält wie Traubenzucker, aber nach dem Kochen sein Reductionsvermögen theilweise, oft aber auch ganz verlieren soll. *Bl.*

Frédéric Landolph. Die Methoden der Bestimmung des diabetischen Zuckers [Auszug] [1]). — Verfasser ergänzt seine obige Mittheilung dahin, dafs nur die polaristrobometrische Prüfung die wahre diabetische Zuckermenge angiebt, dafs mittelst Kupferreduction bis dreimal zu viel Zucker gefunden wird und dafs auch die Vergährung äufserst variable Zahlen liefert, je nachdem, wie lange man nach Beendigung der Gährung mit dem Ablesen der Kohlensäure wartet etc. etc. *Bl.*

Riegler. Bestimmung des Zuckers im Harn [2]). — Verfasser empfiehlt zur Ausführung einer im Vorjahr beschriebenen Zuckerbestimmungsmethode [3]) einen Apparat, der ohne Zeichnung nicht gut verständlich gemacht werden kann. *Bl.*

Goff. Bestimmung von Glycose im Harn mit Methylenblau [4]). — Um nach Angaben des Verfassers im Harn auf Glycose zu prüfen, werden zu 1 ccm verdünntem Harn (1 : 3) 5 bis 6 ccm einer mit einigen Tropfen Kalilauge versetzten Methylenblaulösung (1 : 5000) hinzugefügt. Bei Glycosegehalt wird der Harn sofort entfärbt oder bleibt blafsgelb, während normaler Harn die blaue Farbe nicht verändert. Die quantitative Bestimmung von Glycose im Harn kann man wie folgt ausführen. Man giebt 30 ccm Methylenblaulösung (1 : 5000) in eine Mohr'sche Bürette und bringt zu dieser Lösung 1 ccm 4,5 proc. Kalilauge. 1 ccm des 1 : 3 verdünnten Harns überschichtet man in einem Kölbchen mit etwas Xylol und stellt in kochendes Wasser. Alsdann läfst man vom Reagens tropfenweise zum Harn bis zur bleibenden Blaufärbung fliefsen. Das Xylol hat den Zweck, den Luftsauerstoff von dem entstehenden Methylenweifs fern zu halten. Der zu prüfende Harn darf nicht mehr als 0,3 Proc. Glycose enthalten. 1 ccm 0,1 proc. Glycoselösung verbraucht bis zur bleibenden Blaufärbung 6,5 ccm Methylenblaureagens. *Tr.*

P. Nolf. Ueber den Nachweis der Carbaminsäure [5]). — Der Nachweis in thierischen Flüssigkeiten geschieht nach Drechsel, indem dieselben mit Kalkmilch geschüttelt, mit Chlorcalcium und

---

[1]) Compt. rend. 125, 612—613. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 168—169; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 774. — [3]) JB. f. 1896, S. 2271. — [4]) Rép. de Pharm. 1897, S. 250; Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 706—707. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 505—520.

krystallisirtem Calciumcarbonat versetzt, abgekühlt und in kaltem Alkohol filtrirt werden. Der hierdurch gefällte wasserlösliche, carbaminsaure Kalk wird mehrmals in Ammoniak gelöst, durch Alkohol gefällt und an der Eigenschaft erkannt, daſs die klare wässerige Lösung sehr rasch Calciumcarbonat abscheidet. Verfasser fand auſserdem, daſs auch die Krystallform des in der Kälte krystallisirten Calciumcarbaminates und der unter dem Mikroskop sichtbare Uebergang in amorphes Calciumcarbonat charakteristisch sind. Verfasser zeigt nun, daſs die Reactionen der Carbaminsäure immer dann eintreten, wenn Ammoniumcarbonat vorhanden ist, oder freie Kohlensäure neben Ammonsalzen und zwar darum, weil sie sich unter diesen Bedingungen bildet. Daher ist eine einwandfreie Methode kaum denkbar, zugleich verliert aber auch die Frage „Ist Carbaminsäure in einer physiologischen Flüssigkeit vorhanden oder nicht“ an Interesse, vielmehr scheint das Vorkommen von carbaminsaurem Ammon durch die allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichtes bestimmt zu sein, und eine specielle physiologische Herkunft ist sehr fraglich. Aus den bisher bekannten Versuchen läſst sich auf eine solche Herkunft nicht schlieſsen. *Bl.*

Della Torre. Ueber ein neues klinisches Ureometer[1]. — Das von Bufalini construirte und vom Verfasser geprüfte Ureometer besteht aus einem 32 cm langen, 1 cm weiten, in $^1/_{10}$ ccm eingetheilten Rohr, dessen eines Ende verschlossen ist und das ungefähr in der Hälfte, entsprechend der Kalibrirung, 10 bis 15 ccm, mit einem seitlichen, nach unten, parallel dem Hauptrohr gerichteten dünnen Rohre verbunden ist. Bei der Handhabung des Ureometers füllt man dasselbe mit Quecksilber bis ungefähr zur Theilung 17, giebt in das seitliche Rohr 1 ccm Urin, in das Hauptrohr 8 ccm Natriumhypobromit, füllt dann beide Rohre mit Wasser und taucht, indem man mit den Fingern die Rohrenden verschlieſst, dieselben unter Quecksilber. Nach sechs bis acht Stunden ist die Reaction vollendet, man bringt dann den Apparat unter Abschluſs der Oeffnungen in einen Cylinder mit Wasser, liest die Anzahl Cubikcentimeter Gas ab und berechnet den Harnstoff nach der folgenden Formel:

$$U = \frac{v.l(H-f)}{(1+0{,}003665\,t)\,760 \times 354{,}3},$$

wobei U = Harnstoff, $v.l$ = Volumen des Stickstoffs, H = Barometerstand, f = Tension des Wasserdampfes, t = Temperatur der

[1]) Ann. chim. farm. 25, 196—201.

Umgebung bedeutet. Zur Erleichterung ist dem Apparat, der von Zambelli in Turin geliefert wird, eine Tabelle zur Berechnung beigegeben. Die Resultate, nach diesem Verfahren ermittelt, fallen höher aus als nach der Methode von Esbach. *Tr.*

Adolf Jolles. Neues Ureometer für geringe Harnmengen [1]. — Für Aerzte ist es oft nothwendig, das specifische Gewicht von kleinen Harnmengen zu bestimmen. Jolles hat zu diesen Zwecken ein Aräometer construirt, dessen Scala nur für die Dichte von 1,000 bis 1,010 reicht. Oben auf der Aräometerspindel befindet sich ein wulstförmiger Ring, auf welchen Gewichte in der Form kleiner durchlöcherter Metallscheiben gelegt werden können. Jedes Gewicht drückt die Scala um zehn Theilstriche herunter, so dafs noch das spec. Gew. 1,045 gemessen werden kann. *Wr.*

Henri Moreigne. Allgemeine Betrachtungen über Ureometer [2]. — Da die meisten der zu Harnstoffbestimmungen dienenden Apparate fehlerhaft sind, so sucht der Verfasser die theoretischen Bedingungen festzulegen, bei deren Einhaltung die Ureometer gute Resultate geben müssen. Neben leichter Handhabung und Einfachheit des Apparates mufs in erster Linie die Ablesbarkeit des entwickelten Gases bis auf 0,1 ccm genau sein. Am zweckmäfsigsten besteht der ganze Apparat aus Glas und ist, um Gasverluste zu vermeiden, nur mit einem Hahn versehen. Die Resultate sollen unabhängig sein von der Temperatur und dem Barometerstand zu Beginn und am Ende des Versuchs, und vor Allem soll kein Temperaturunterschied zwischen Gasentwickler und dem Gasometer bestehen. Die sogenannten Wasserureometer und der gröfste Theil derjenigen mit Quecksilber erfüllen diese Bedingungen. Da die Wasserureometer aber zu anderen Fehlern neigen, die der Verfasser früher in einer Broschüre beschrieben hat, so bleiben die Quecksilberureometer als die einzig brauchbaren Apparate übrig. Dieselben beanspruchen nur etwas viel Quecksilber. *Bru.*

Henri Moreigne. Allgemeine Betrachtungen über die Ureometer [3]. (Fortsetzung von dem vorhergehenden Referat.) — Der vom Verfasser beschriebene Apparat besteht vollständig aus Glas. Eine 14 bis 15 ccm fassende, in $^1/_{10}$ ccm eingetheilte Röhre, die zur Abmessung des angewandten Reagenses dient, steht durch einen Glashahn in Verbindung mit dem Gasentwickler. Letzterer

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. 36, 221—223. — [2] J. Pharm. Chim. 5, 321—325; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1069. — [3] J. Pharm. Chim. 5, 379—385; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1171.

ist wiederum durch ein gebogenes Rohr mit der Mefsröhre, die am oberen Ende eine 12 ccm fassende Ausbuchtung besitzt, verbunden. Die Ausbuchtung hat den Zweck, eine übermäfsige Länge des in $^1/_{10}$ ccm eingetheilten Mefsrohres zu vermeiden. *Bru.*

E. Riegler. Neue gasvolumetrische Bestimmung des Harnstoffs[1]). — Das durch Zersetzung des Harnstoffs durch Millon's Reagens gebildete Gas, gleiche Volumina Stickstoff und Kohlendioxyd, wird aufgefangen. Hierzu dient ein Apparat, bestehend aus einem Probirrohr mit Hahntrichter und Gasentbindungsrohr, das mit einer Gasbürette und beweglicher Niveaukugel verbunden ist. Man verwendet 1 ccm Harn und 2 ccm Reagens. Eine Tabelle für verschiedene Beobachtungstemperaturen dient zu klinischen Zwecken, für genaue Analyse empfiehlt Verfasser Vanino's Tabelle. *Bl.*

H. Thoms. Ueber Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyd[2]). — Der bei Einwirkung von Harnstoff auf Formaldehyd sich bildende Körper ist nach Goldschmidt[3]) möglicher Weise für die Harnstoffbestimmung geeignet. Koebner, der diesen Vorschlag auf Veranlassung des Verfassers prüfte, fand die Löslichkeit des Productes in Wasser von 15° zwar nur 1 : 166000, doch verläuft die Abscheidung nicht quantitativ; eine Methode zur Harnstoffbestimmung läfst sich nicht darauf gründen. Die Elementaranalyse des Condensationsproductes, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Goldschmidt und von Hölzer und Lüdy stimmen, lieferte Zahlen, die für die Formel der letzteren Autoren und gegen die Goldschmidt'sche sprechen. Da Säuren in die Componenten spalten, dürfte die Verbindung keine cyklische, sondern Methylenharnstoff (Tollens-Hölzer) sein. Semicarbazid reagirt in gleicher Weise auf Formaldehyd wie Harnstoff. *Bl.*

Carl Goldschmidt. Zur Harnstoffbestimmung mittelst Formaldehyd[4]). — Gegenüber H. Thoms (siehe unten) hält Verfasser die von ihm gefundene Zusammensetzung des Condensationsproductes von Harnstoff und Formaldehyd aufrecht. *Bl.*

E. H. Bartley. Rasche Bestimmung der Harnsäure im Urin[5]). — Zu 50 ccm bezw. 100 ccm Harn werden 5 ccm Magnesiamixtur und 10 ccm Ammoniaklösung zugesetzt und zu der am Wasserbade erhitzten Mischung $^1/_{50}$-Normal-Silberlösung zugetropft, bis eine Probe, die mittelst eines unten mit Filtertuch

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 579—580; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 814. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 161—168; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 144—145 — [3]) JB. f. 1896, S. 910. — [4]) Chemikerzeit. 21, 586. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 649—656.

verbundenen Röhrchens gezogen wird, auf einer weifsen Unterlage mit Schwefelalkali einen braunen Ring erzeugt. In der Hitze fallen mit der Silberlösung nur Harnsäure, aber keine Xanthinbasen, so dafs das Verfahren sehr genau ist. Für je 50 ccm Harn ist $^1/_2$ ccm der verbrauchten Silberlösung abzurechnen. 1 ccm Silberlösung = 0,00336 g Harnsäure. In der Kälte ist der Verbrauch an Silberlösung, da auch Xanthinbasen fallen, gröfser, doch ist das Arbeiten in der Kälte für klinische Zwecke genügend genau. Der Abhandlung ist eine kritische Uebersicht der zahlreichen existirenden Methoden vorangestellt. *Bl.*

Otto Folin. Eine Vereinfachung der Hopkins'schen Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn[1]). — Die Hopkins-sche[2]) Methode besteht in der Ausfällung der Harnsäure durch Sättigen des Harns mit Salmiak, Chlorfreiwaschen des gefällten Ammonurates und Titriren mit Permanganat in warmer schwefelsaurer Lösung. Verfasser zeigt, dafs die Ausfällung nicht so sehr auf der aussalzenden Wirkung des Salmiaks, als auf der Unlöslichkeit des Ammoniumurates beruht, dafs zur Fällung Sättigen unnöthig ist, vielmehr relativ geringe Mengen genügen, dafs das Chlorammon vortheilhaft durch Ammoncarbonat, Acetat und Sulfat ersetzt werden kann, und kommt schliefslich zu folgender Vereinfachung der Hopkins'schen Methode. Zu 100 ccm Harn werden bis zu 10 g Ammonsulfat gegeben, die Fällung wird nach zwei Stunden filtrirt, mit 10 proc. Ammonsulfatlösung gewaschen, das Urat wird durch heifses Wasser gelöst und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganat titrirt. 1 mg Harnsäure wird als Correctur zugezählt. Verfasser überzeugte sich, dafs Xanthinbasen (mit etwaiger Ausnahme des Guanins) nicht mit in den Niederschlag durch Ammonsulfat eingehen. *Bl.*

F. W. Tunicliffe u. Otto Rosenheim. Eine neue Methode der quantitativen Harnsäurebestimmung auf volumetrischem Wege[3]). — Piperidin bildet mit Harnsäure das wasserlösliche Salz $C_5H_4N_4O_3.C_5H_{11}N$, das auf Phenolphtaleïn neutral reagirt, so dafs beim Titriren aufgeschlämmter Harnsäure gleichzeig klare Lösung und Farbenumschlag erfolgt. Benutzt wird eine $^1/_{20}$-Normal-Piperidinlösung = 0,00425 g Piperidin = 0,0084 g Harnsäure im Liter; es wird kochend titrirt. Aus Harn wird die Harnsäure zunächst nach Ludwig-Salkowski, oder besser nach Hopkins abgeschieden,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **24**, 224—245. — [2]) J. of Pathology and Bacteriology, Juni 1893. — [3]) Centr. f. Physiol. **11**, 434—437; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 987.

auf kleinem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und in ein Kölbchen gespritzt, dann wie oben titrirt. Es werden 0,2 mg Harnsäure verloren. *Bl.*

E. Riegler. Eine neue Reaction auf Harnsäure [1]). — Diazoparanitranilin reagirt auf Harnsäure unter charakteristischen Farbenerscheinungen, die anfangs gelbröthliche Flüssigkeit wird blau oder grün, dann gelbroth; hierauf zugetropfte concentrirte Schwefelsäure entfärbt und scheidet einen gelben, in Natronlauge löslichen Körper ab. Auch andere Substanzen des Harns, wie Guanin, Hippursäure, Xanthin, Indican werden durch das Reagens gefärbt, doch ohne das Auftreten des blauen Farbentons als Zwischenstadium. Eiweifskörper bei Gegenwart von Alkalien werden durch das Reagens roth gefärbt. Verfasser beschreibt eingehend die Herstellung dieses „Diazoreagens auf Harnsäure". *Bl.*

Hans Malfatti. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung [2]). — Verfasser vergleicht die Resultate der Fällung der Alloxurkörper als Kupferverbindungen mit jenen der früher gebrauchten Silberfällung. Um gleichzeitig die Harnsäuremenge der Versuchsurine zu erfahren, wurden nach der Vorschrift von Salkowski-Ludwig aus 200 ccm Harn die Harnsäure und Xanthinbasen durch ammoniakalische Silberlösung und Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag wurde mit Kaliumsulfitlösung zersetzt, und die aus dem Filtrat durch Salzsäure ausgeschiedene Menge Harnsäure gesammelt und gewogen. Das stark salzsaure Filtrat enthält die in Salzsäure löslichen Xanthinkörper; in ihm wurde nach dem Eindampfen mit Magnesia bis zur Vertreibung alles vorhandenen Ammoniaks der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt und als Xanthinstickstoff berechnet. Damit ist auch die Menge der Alloxurkörper gegeben und diese mufs mit dem Stickstoffgehalt, der nach Krüger-Wulff gefunden wurde, übereinstimmen. 35 Vergleichsbestimmungen ergaben als Mittelwerth der Abweichung zu Gunsten der Krüger-Wulff'schen Methode 0,37 mg Stickstoff auf 100 ccm Harn. Auf Grund seiner Bestimmungen gelangt Verfasser zu dem Resultat, dafs die Zulässigkeit der Methode abhängig ist von dem Salzgehalt des Urins und es empfiehlt sich deshalb, concentrirten Urin zu verdünnen. Verfasser bemerkt, auf die von Laquer angeregte Frage eingehend, dafs eine vermehrte Alloxurkörper-

[1]) Wien. med. Blätter 1897, S. 431; Pharm. Centr.-H. 38, 533; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 460—461. — [2]) Centr. inn. Med. 18, 1—6; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 521—522.

bildung und Ausscheidung ohne gleichzeitige Vermehrung der P_2O_5-Ausscheidung ganz sicher nicht auf vermehrten Nucleïnzerfall zurückzuführen sei. *Bru.*

E. Salkowski. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn[1]. — Aus den Filtraten der nach Salkowski'schem Verfahren ausgeführten Silberfällung eines Harns durch das Krüger-Wulff'sche Fällungsmittel waren nur noch so geringe Spuren von Alloxurbasen zu erhalten, dafs es bei den Bestimmungen nicht in Betracht kommen kann. Der Krüger-Wulff'sche Niederschlag enthält noch andere stickstoffhaltige Körper, welche nicht zur Reihe der Alloxurbasen gehören. *Wr.*

Huppert. Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff[2]. — Nach dem Krüger-Wulff-schen Verfahren werden nicht nur Xanthinbasen, sondern auch Eiweifs, Rhodan und vielleicht noch andere Stoffe durch Kupferoxydulsalze gefällt, deshalb giebt dieses Verfahren stets zu hohe Werthe. *Wr.*

Rob. Flatow und Alb. Reitzenstein. Die Xanthinbasenbestimmung im Harn[3]. — Durch Vergleichung der Methoden von Krüger-Wulff und von Salkowski kommen Verfasser zu den Schlüssen, dafs die erstere Methode etwa das Siebenfache an Xanthinbasen giebt und dafs sich die viel zu hohen Werthe nicht durch einen constanten Fehler auf die wirklichen zurückführen lassen. Die Resultate stehen mit den Angaben von Malfatti[4] in strictem Gegensatz, den Verfasser nicht erklären können. *Bl.*

Robert Arnstein. Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn[5]. — Zur Ermittelung der Xanthinbasen aus ihrem Stickstoffgehalt werden einerseits die gesammten Alloxurkörper, andererseits die Harnsäure für sich bestimmt; da die Differenz nicht sehr grofs ist (ca. 85 Proc. des gefundenen Stickstoffs stammen von der Harnsäure), prüft Verfasser die Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung des Alloxurstickstoffs nach. Es kommen nur zwei Methoden in Betracht, die von Camerer und die von Huppert modificirte Haykraft'sche. Verfasser fand zunächst, dafs nach Camerer etwa $^1/_2$ mg Stickstoff in 100 ccm Harn weniger gefunden wird, als nach Haykraft, und untersucht, inwieweit Rhodansalze und Eiweifskörper störend wirken können. Bei

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 23, 213; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1076—1077. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 556—560. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. 23, 354—357; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 145—146. — [4]) Dieser JB., S. 1016. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 417—430.

beiden Methoden üben Rhodansalze in weit gröfserer Menge, als im Harn natürlich vorkommend, absichtlich zugesetzt, keinen Einflufs, hingegen zeigt sich, dafs dem Harn zugesetztes Blutserum von bekanntem Eiweifsgehalt das Resultat nach Camerer sehr wenig, das nach Haykraft sehr stark beeinflufst. Der Grund ist, dafs nach Camerer beim Ausfällen der Phosphate mit Magnesiamischung schon ein beträchtlicher Theil des Eiweifses entfernt wird. Da nach Haykraft auch aus sehr eiweifsarmen Harnen etwas Eiweifs mitgefällt wird, ist die andere Methode vorzuziehen. Zur Bestimmung der Alloxurkörper nach Camerer müssen blofs sehr eiweifsreiche Harne von diesem befreit werden; Verfasser beschreibt detaillirt, wie gearbeitet werden mufs, um genaue Resultate zu erzielen. Er untersucht noch den Einflufs des Stehenlassens der zur Fällung der Phosphate mit Magnesiamischung versetzten Flüssigkeit vor dem Filtriren und zeigt, dafs zur Vermeidung von Harnsäureverlust am besten gleich filtrirt wird, doch ist kurzes Stehen unbedenklich. *Bl.*

E. Riegler. β-Naphtalinsulfosäure als Reagens auf Eiweifs, Albumosen und Peptone[1]). — Zu 5 bis 6 ccm filtrirtem Harn etc. wurden 20 bis 30 Tropfen Reagens, 1:20 gelöst, zugesetzt. 1 Thl. Albumin in 40000 Thln. Wasser giebt eine deutliche Trübung, die beim Erwärmen bestehen bleibt, während die Trübungen von Albumosen und Peptonen hierbei verschwinden, um beim Abkühlen wieder zu erscheinen. *Bl.*

Th. Bogomolow u. N. Wassilieff. Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Peptons im Harn[2]). — Eine Lösung des Peptons in Trichloressigsäure zeigt bei Gegenwart von Kupfersulfat und Natronlauge die Rosafärbung deutlich, welche für Pepton charakteristisch ist. — Fällt man aus Harn alle Eiweifskörper aufser Pepton nach dem Verfahren von Devota und fügt zu dem Filtrat krystallisirte Salicylsulfonsäure, so entsteht bei Gegenwart von Pepton ein Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser sofort löst. — Pepton läfst sich aus einer concentrirten Lösung von Ammonsulfat auch durch Zusatz von Trichloressigsäure und Resorcin fällen. *v. Lb.*

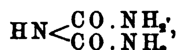
Adolf Jolles. Ueber das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harn[3]). — Nucleohiston wurde bisher noch nie im Harn beobachtet. Jolles hat in einem pseudoleukämischen Harn mit Essigsäure einen voluminösen Niederschlag erhalten,

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 379; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 173. — [2]) Chem. Centr. 68, I, 441. — [3]) Ber. 30, 172—174.

der phosphorhaltig war, aber aus dem Harn mit schwefelsaurer Magnesia nicht gefällt werden konnte. Sein Phosphorgehalt ist = 3,14 Proc. Das aus diesen Substanzen durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Spaltungsproduct erwies sich als Histon, demnach enthielt der untersuchte Harn das Nucleohiston. *Wr.*

Hugo Schiff. Ueber die Biuretreaction des Albumins[1]). — Wenn man nach Schiff's Vorschrift[2]) mit salpetriger Säure auf das Albumin wirkt, so spaltet sich etwa ein Sechzehntel des Gesammtstickstoffs ab und das erhaltene „Desamidoalbumin“ giebt die Biuretreaction entweder nicht mehr, oder nur noch sehr schwach. Für die Entstehung der Biuretreaction ist nothwendig das Vorhandensein von solchen Structurverhältnissen, welche sich auf folgende Grundformen reduciren: 1. *Biuret*:



$$HN<^{CO.NH_2}_{CO.NH_2},$$

und einige Derivate; 2. *Malonamid*, $CH_2(CO.NH_2)_2$, und die Derivate, in welchen der Wasserstoff der CH_2-Gruppe ganz oder theilweise substituirt ist; 3. *Oxamid*, $(CO.NH_2)_2$, und Verbindungen, in welche die Oxamidkette ($-NH.C_2O_2NH_2$) als endständige Gruppe eintritt. In diesen Verbindungen kann das Carbonyl CO durch CS, CNH, theilweise auch wohl durch CH_2 vertreten sein. *Wr.*

Richard Stein. L'acide sulfo-salicylique comme réactif pour le recherche de l'albumine dans les urines[3]). — Salicylsulfosäure fällt alle Proteïnstoffe, selbst noch bei nur $^1/_{50000}$ Menge. Zur Prüfung des Harns werden einige Krystalle Salicylsulfosäure mit filtrirtem Harn geschüttelt; dabei tritt je nach der Menge des vorhandenen Albumins eine Opalescenz oder ein flockiger Niederschlag auf, welcher letztere im Ueberschufs der Sulfosalicylsäure nicht löslich ist. Der bei Gegenwart von Peptonen und Propeptonen (Albumosen) entstehende Niederschlag löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten wieder aus, während der mit Albumin entstehende Niederschlag durch Erhitzen nicht gelöst wird. Mucin und Nucleoalbumin sind nur in so minimaler Menge in normalem Harn vorhanden, dafs sie keine Opalescenz geben, letztere tritt nur bei katarrhalischen Störungen ein. *Hf.*

M. Jaffé. Zur Kenntnifs der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandtheile[4]). — Jaffé hat aus dem Hundeharn nach eiweifsreicher Kost mit Phenylhydrazin eine Harnstoffverbindung

[1]) Chemikerzeit. 21, 55—56. — [2]) JB. f. 1896, S. 934. — [3]) J. Pharm. Chim. 6, 541—542. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 532—537.

desselben erhalten. Die farblosen sechsseitigen Blättchen schmelzen bei 172°, sind in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich. Bei der Verbrennung ergaben sie: C — 55,8 Proc., H — 6,26 Proc., N — 28,09 Proc. Allen ihren Eigenschaften nach hat sich diese Substanz als identisch mit dem Phenylsemicarbazid erwiesen. *Wr.*

E. Lépinois. Recherche de l'urobiline et des pigments biliaires [1]). — Zu einer bestimmten Menge (20 ccm) wird eine entsprechende Menge Chlorzinklösung (5 ccm), welche gerade genügend Salzsäure enthält, um eine klare Lösung zu erhalten, gegeben, darauf so viel Ammoniak (3 bis 4 ccm) hinzugefügt, dafs der Niederschlag sich nicht löst. Darauf wird filtrirt. Ist in dem Filtrat Urobilin vorhanden, so fluorescirt dasselbe und giebt aufserdem ein Urobilinspectrum. Die Gallenfarbstoffe befinden sich mit dem Zinkoxyd in dem auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlage; letzterer wird in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst und diese Lösung nach Gmelin mit salpetriger Säure geprüft. *Hf.*

G. Leo. Modification des Verfahrens zum Nachweis von Urobilin im Harn [2]). — Circa 200 ccm werden mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat kann zur Prüfung auf Uroxanthin dienen. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Filter mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak aufgenommen. Die concentrirte Lösung giebt mit ammoniakalischer Chlorzinklösung die grüne Fluorescenz des Urobilins. Sehr vorsichtig zugesetzte concentrirte Schwefelsäure giebt eine in Amylalkohol übergehende Rothfärbung. *Bl.*

Zakariás Donogány. Die Darstellung des Hämochromogens als Blutreaction mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut im Harn [3]). — Zu 10 ccm Harn werden 1 ccm Schwefelammonium und ebenso viel Pyridin hinzugefügt. Die Reduction findet momentan statt und die Flüssigkeit nimmt je nach dem Blutgehalt eine mehr oder minder intensiv orangerothe Farbe an. Zum Nachweis des Blutes im Erbrochenen, Sputum und Koth wird die Substanz in 20proc. Natronlauge gelöst und Pyridin oder eventuell Schwefelammonium hinzugesetzt. Der spectroskopische Nachweis des Hämochromogens ist zu empfehlen. *Wr.*

Amann. Bestimmung des Indicans im Harn [4]). — Verfasser

[1]) J. Pharm. Chim. 6, 389—390. — [2]) Boll. chim. pharm. 36, 69—70; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 440. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 133. — [4]) Répert. Pharm. [3] 9, 437; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 649; Chemikerzeit. 21, Rep. 257.

bewirkt die Oxydation zu Indigo mittelst Natriumpersulfatlösung und nimmt jenes wie gewöhnlich in Chloroform auf. Der Vortheil besteht in gröfserer Empfindlichkeit der Reaction und darin, dafs Eiweifskörper aus Eiweifs enthaltenden Harnen nicht vorher entfernt werden müssen, wie dies bei Benutzung von Hypochlorit als Oxydationsmitel nöthig ist. *Bl.*

Proksch. Rhabarber-Nachweis im Harn[1]). — Nach Rhabarbergenufs zeigt der Harn reducirende Eigenschaften wie Glycose. Ein derartiger Harn giebt nach Proksch folgende Reactionen: 1. Schüttelt man den mit Salzsäure versetzten Harn mit Xylol, hebt die obere Schicht ab und fügt vorsichtig Kalilauge hinzu, so entsteht an der Berührungsfläche nach fünf bis zehn Minuten eine rothe Zone. 2. Schüttelt man Harn, der mit Salzsäure versetzt ist, mit Chloroform, hebt die obere Schicht ab und fügt Kalilauge hinzu, so entsteht an der Berührungsfläche eine violette Zone. 3. Wird in analoger Weise der Harn wie in 2. behandelt, nur an Stelle von Salzsäure mit Schwefelsäure vorher angesäuert, so ist die Zone rosenroth. 4. Wird Harn, der mit Sulfanilsäure versetzt ist, mit Xylol geschüttelt, so färbt sich die untere Schicht rothweinähnlich, die Xylolschicht rosenroth. *Tr.*

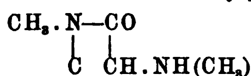
Harnsäure, Purine.

E. Fischer. Neue Synthese der Harnsäure, des Hydroxycaffeïns und des Aminodioxypurins[2]). — L. Ach u. Fischer haben die Pseudoharnsäuren durch Schmelzen mit Oxalsäure in die entsprechenden Harnsäuren verwandelt. Einfacher läfst es sich durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren bewerkstelligen. Die Methode scheint bei allen der Pseudoharnsäure ähnlichen Substanzen anwendbar zu sein. Feingepulverte Pseudoharnsäure löst sich in der 500fachen Menge 20proc. Salzsäure beim Kochen auf. Nach dem Einengen der Flüssigkeit krystallisirt Harnsäure aus. *1-3-Dimethylharnsäure* entsteht aus Dimethylpseudoharnsäure. — *7-Methylharnsäure* und *3-7-Dimethylharnsäure.* Das Alloxan wird mit Methylamin nach Liebig und Wöhler zu Monomethyluramil combinirt, das letztere wird mit Kaliumcyanat behandelt und aus dem Reactionsgemisch wird *Monomethylpseudoharnsäure* isolirt. Sie ist in heifsem Wasser leichter löslich wie Pseudoharnsäure.

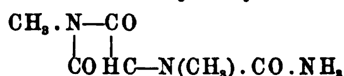
---

[1]) Bull. d. Pharm. 1897, S. 142; Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 403. — [2]) Ber. 30, 559—573.

Die Entstehung der 7-Methylharnsäure nach der allgemeinen Reaction geht sehr leicht von statten. Das Bleisalz dieser Säure wurde mit der gleichen Menge Jodmethyl und Aether zwölf Stunden auf 170 bis 175° erhitzt, das gelbe Product wurde im Wasser entbleit, und aus dem Filtrate schied sich freie 3-7-Dimethylharnsäure aus. — Dasselbe Verfahren, welches die Synthese der 7-Methylharnsäure ermöglichte, liefs sich auch auf das Dimethylalloxan anwenden und führte dann über das Trimethyluramil und die Trimethylpseudoharnsäure zum Hydroxycaffeïn:



1-3-7-Trimethyluramil



1-3-7-Trimethylpseudoharnsäure.

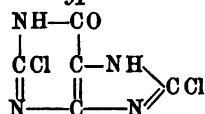
Die Bildung des Hydroxycaffeïns, wie auch der 7-Methylharnsäure erfolgt auch bei Abwesenheit von Mineralsäure, nur erfordert sie viel längeres Erhitzen. — Durch Methylirung in wässerig alkalischer Lösung läfst sich das Hydroxycaffeïn in Tetramethylharnsäure verwandeln. Dasselbe Verfahren erlaubt Harnsäure in Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Methylverbindungen zu überführen. Neben der Tetramethylharnsäure entsteht das Methoxycaffeïn, welches bei 175° schmilzt. — Analog den Harnsäuren entsteht aus der Imidopseudoharnsäure das *2-Amino-6-8-dioxypurin*. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 380° ohne zu schmelzen, löst sich sehr schwer in Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbernitrat erzeugt schwarze Fällung. Es wurde auch auf eine andere Weise dargestellt. Feingepulvertes Bromguanin wurde mit der 20 fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr zunächst auf 130°, dann 96 Stunden auf 100° erhitzt. Das 2-Amino-6-8-dioxypurin schied sich als krystallinische Masse aus.

Wr.

Emil Fischer. Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins [1]. — Im *Trichlorpurin* ist die Haftenergie der drei Chloratome eine andere, als bei den früher vom Verfasser studirten Methyltrichlorpurinen. Im Trichlorpurin ist gerade das in der Stellung 8 befindliche Halogen, welches bei den Methylderivaten durch die Einwirkung von Basen leicht entfernt wird, gegen Basenwirkung besonders beständig, so dafs man die beiden anderen Chloratome beliebig durch Sauerstoff oder Amid und dann nachträglich das in Stellung 8 befindliche Halogen durch

[1] Ber. 30, 2226—2254.

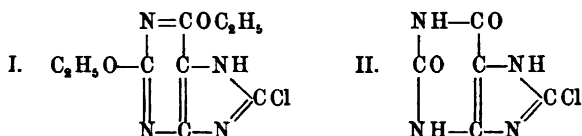
Wasserstoff ersetzen und damit zu zahlreichen, der *Xanthinreihe* angehörenden Stoffen gelangen kann. — *Verwandlung des Trichlorpurins in Hypoxanthin.* Die Alkalisalze des Trichlorpurins sind gegen kalte Alkalilauge beständig, erst bei längerem Erhitzen der alkalischen Lösung findet Abspaltung von Chlor und zwar fast ausschliefslich aus Stellung 6 statt, so dafs also *6-Oxy-2-8-dichlorpurin* oder *Dichlorhypoxanthin*



entsteht. Zur Darstellung des letzteren werden 10 g trockenes Trichlorpurin mit 140 ccm Normal-Kalilauge drei Stunden auf 100° erwärmt. Die schwach rosa gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Uebersättigen mit Salzsäure das Product in feinen, röthlichgelb gefärbten Nadeln ab in einer Ausbeute von etwa 80 Proc. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung wird das Kaliumsalz dargestellt, und seine durch Thierkohle entfärbte Lösung wieder mit Salzsäure zersetzt. Das Dichlorhypoxanthin krystallisirt jetzt in farblosen Nadeln, welche bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_2Cl_2ON_4$ zeigen. Ueber 350° erhitzt, bräunt sich die Substanz. Sie löst sich in etwa 100 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt daraus in der Kälte langsam in Nadeln. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. In Alkohol löst sich die Substanz weit leichter. Das leicht lösliche *Ammonsalz* wird beim Kochen der Lösung schwer zerlegt. Das *Barytsalz* krystallisirt in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Silbersalz* fällt als farbloser, amorpher, in überschüssigem Ammoniak schwer löslicher Niederschlag. Warme Salzsäure löst das Dichlorhypoxanthin schwer, Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ziemlich leicht. Beim Kochen wirkt letztere langsam oxydirend und nach dem Verdampfen liefert der Rückstand die Murexidreaction. — Behufs Ueberführung in das *Hypoxanthin* wird die rohe Dichlorverbindung mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz gepulverten Jodphosphoniums eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei man, wenn nöthig, die zusammengeballte Masse zerkleinert. Schliefslich wird zur Entfernung einer ungelösten Jodverbindung mit Jodphosphonium erwärmt. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisirt das Jodhydrat des Hypoxanthins, es wird aber das Ganze zur Trockne gebracht, mit warmem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und der Ueberschufs des letzteren verdampft. Das

beim Erkalten abgeschiedene Hypoxanthin wird unter Zugabe von Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das synthetische Hypoxanthin löst sich in 69,5 Theilen siedenden Wassers, während Strecker für die Löslichkeit des natürlichen Hypoxanthins 1:78 angiebt. Wesentlicher ist die Differenz bei der Löslichkeit in kaltem Wasser. Strecker giebt sie zu 1:300 an. Verfasser fand am synthetischen Product bei 19° 1:1415 und bei 23° 1:1370, und bei einem aus Adenin gewonnenen nicht völlig reinen Präparate bei 19° 1:1330. Scherer, der Entdecker des Hypoxanthins, fand in der Kälte 1:1090, in der Wärme aber 1:180. Verfasser sieht sich aufser Stande, diese Differenzen zu erklären. Das synthetische Hypoxanthin liefert gleich der natürlichen Verbindung mit Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag. Es ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat ungemein beständig und zeigt nach der Reduction mit Zink und Salzsäure auf Zusatz von Natronlauge eine Rothfärbung, wie sie Kossel beschrieben hat. — Die Identität von synthetischem und künstlichem Hypoxanthin ergiebt sich mit gröfserer Sicherheit aus dem Vergleich der aus beiden erhältlichen *Dimethylhypoxanthine.* Um das letztere synthetisch zu gewinnen, ging Verfasser vom *Dichlorhypoxanthin* aus. 2 g desselben wurden mit 19,8 ccm Normalkalilauge und 3 g Jodmethyl im geschlossenen Rohre zwei Stunden bei 80° geschüttelt. Die Reactionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach übersättigt und der krystallinische Niederschlag aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Er hat bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_6N_4Cl_2O$ und ist *Dimethyldichlorhypoxanthin.* Die in Nadeln krystallisirende Substanz schmolz allmählich ohne Zersetzung zwischen 240 und 250°, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 245 bis 255° (corr. 252 bis 263°), so dafs die Vermuthung naheliegt, dafs sie, wie das Methylirungsproduct des Trichlorpurins, ein Gemenge zweier Isomeren sei. Sie wurde direct der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure und überschüssigem Jodphosphonium in der Kälte unterworfen, der Jodwasserstoff durch Abdampfen möglichst vollständig entfernt, die Lösung des Rückstandes mit reiner Natronlauge neutralisirt und abgedampft. Dabei krystallisirte eine Verbindung von *Dimethylhypoxanthin* mit *Jodnatrium*, $C_7H_8N_4O . NaJ + 3H_2O$, aus, welche, aus 80 proc. Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften zeigte, welche Krüger an der für das *eine* seiner Dimethylhypoxanthine charakteristischen Jodnatriumverbindung beobachtet hatte. Krüger hatte sein Hypoxanthin aus Adenin bereitet. Verfasser hat daher ein natürliches, aus Fleisch-

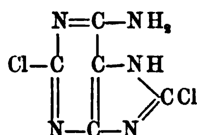
extract hergestelltes Hypoxanthin (von E. March) methylirt und dabei ebenfalls die Krüger'sche Jodverbindung erhalten. Der Schmelzpunkt des freien Dimethylxanthins wurde bei diesem und dem synthetischen Product übereinstimmend zu 251 bis 253° (corr.) gefunden. Ob das rohe Reductionsproduct des methylirten Dichlorhypoxanthins noch ein zweites Methylderivat enthält, wurde nicht untersucht und ist für die beabsichtigte Beweisführung irrelevant. Die *Synthese des Xanthins* gelingt aus dem Trichlorpurin durch Vermittelung des *2-6-Diäthoxy-8-chlorpurins* I., welches entweder direct durch Reduction mit Jodwasserstoff in Xanthin oder durch Salzsäure in *Chlorxanthin* II. übergeführt werden kann, das seinerseits bei der Reduction Xanthin liefert.



Wird das Trichlorpurin (4 g) in warmem Alkohol (20 ccm) gelöst, gekühlt und rasch mit einer kalten Lösung von Natrium (1,2 g) in Alkohol (30 ccm) versetzt, so entsteht eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit, welche bald unter schwacher Selbsterwärmung Chlornatrium abscheidet. Wird nach dreistündigem Stehen mit dem gleichen Volumen Wasser zersetzt, mit Essigsäure übersättigt und der Alkohol im Vacuum abdestillirt, so scheiden sich lange biegsame Nadeln von *6-Aethoxy-2-8-dichlorpurin*, $C_7H_6Cl_2N_4O$, ab, während etwa unveränderter Trichlorkörper als durch Essigsäure nicht zersetzliche Natriumverbindung gelöst bleibt. Das aus Benzol umkrystallisirte Product sintert gegen 190° und schmilzt vollständig bei 203 bis 204° (corr.) unter Zersetzung. Es ist in heifsem Alkohol und Aceton sehr leicht, in heifsem Wasser schwer löslich. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Jodphosphonium wird es glatt in *Hypoxanthin* verwandelt. Durch Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat auf 100° geht es in *2-6-Diäthoxy-8-chlorpurin*, $C_9H_{11}N_4ClO_2$, über, welches direct aus Trichlorpurin gewonnen wird, wenn man 10 g desselben mit einer concentrirten Lösung von 10 g Natrium in Alkohol drei Stunden auf 100° erhitzt. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade weggedampft, worauf Essigsäure das Product als feine Nadeln abscheidet in einer Menge von etwa 80 Proc. des Trichlorpurins. Dasselbe ist mit einem Körper verunreinigt, der bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nicht Xanthin, sondern einen ammoniakalische Silberlösung reducirenden Stoff liefert. Die Entfernung der

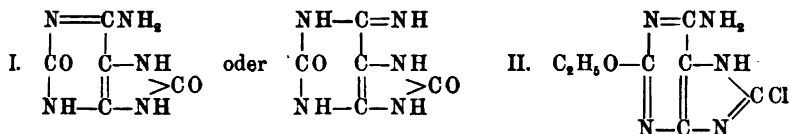
Verunreinigung gelingt durch einmaliges Umkrystallisiren aus 16 Thln. siedenden Acetons. Das Diäthoxychlorpurin schmilzt unscharf gegen 209° (corr.) unter Gasentwickelung, es ist in warmem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich und braucht ungefähr 1000 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Alkalien, Ammoniak und Barytwasser nehmen es leicht auf. — Um das Diäthoxychlorpurin in *Xanthin* überzuführen, löst man es in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz von überschüssigem Jodphosphonium auf und schüttelt (bei kleineren Mengen) drei viertel Stunden lang bei Zimmertemperatur. Um das nunmehr gebildete, theilweise aber schon gespaltene Diäthoxypurin völlig zu zerlegen, wird auf dem Wasserbade erwärmt und aus dem entstehenden Krystallbrei der Jodwasserstoff abgedampft. Das zurückbleibende Jodhydrat wird mit Ammoniak zerlegt, das überschüssige Ammoniak weggedampft und das Xanthin filtrirt. Zur Reinigung wird dasselbe nochmals in warmem verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Product zeigte alle Reactionen des natürlichen Xanthins, so auch die Murexidreaction mit Chlorwasser. Verfasser wendet sich in einer Anmerkung gegen die Bezeichnung des Nachweises des Xanthins durch Verwandlung in Murexid mit Chlorwasser und Salpetersäure als „Weidel's Reaction". Weidel hat die Reaction 1891 für das Hypoxanthin angegeben, 1882 wies aber Kossel nach, dafs sie dem reinen Hypoxanthin nicht, wohl aber dem Xanthin zukomme. Am Caffeïn war sie von Rochleder 1849 entdeckt worden, welcher die Base durch Chlor oder Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Königswasser oxydirte. In dieser Form hat Verfasser die Reaction auf das Xanthin übertragen und gleichzeitig mit Kossel die Verwandelbarkeit in Murexid als charakteristisches Merkmal des Xanthins angegeben. — *Chlorxanthin*, $C_5H_3ClN_4O_2$, wird aus dem 2-6-Diäthoxy-8-chlorpurin gewonnen durch Erwärmen mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf dem Wasserbade, wobei zuerst Lösung und dann Abscheidung des schwer löslichen Productes erfolgt. Zur Reinigung wird es ins Ammonsalz übergeführt und dieses aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Es liefert bei der Zersetzung der wässerigen Lösung mit Säuren das Chlorxanthin als farbloses, körniges, undeutlich krystallinisches Pulver. Dasselbe verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist in heifsem Wasser, Alkohol, kochender Salzsäure und Eisessig sehr schwer, in concentrirter Schwefelsäure ziemlich leicht löslich. Aus

letzterer Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheiden sich langsam undeutlich krystallinische, kugelige oder knollige Aggregate ab. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, viel schwerer das Ammonsalz, in dessen Lösung Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag erzeugt, der beim Kochen mit überschüssigem Silbernitrat sich schwärzt. Das Kalisalz krystallisirt aus überschüssiger Kalilauge in biegsamen Nadeln. Das Chlorxanthin liefert die Murexidreaction und wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in Xanthin verwandelt. Bei Behandlung der alkalischen Lösung (2 g Chlorxanthin in 32,5 ccm Normalkalilauge) mit Jodmethyl (5 g) unter Schütteln bei 80° scheidet sich *Chlorcaffeïn* in Nadeln ab. Dem Product wird durch Behandlung mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge eine beim Ansäuern wieder ausfallende Beimengung entzogen, welche gegen 300° ohne Gasentwickelung schmilzt. Das Chlorcaffeïn wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt und ergab sowohl für sich, als nach der Ueberführung in Aethoxy- und Hydroxycaffeïn und Caffeïn die richtigen Schmelzpunkte. — *Synthese des Adenins.* Aus dem Trichlorpurin kann auch durch Ammoniak das in Stellung 6 befindliche Chloratom herausgenommen werden, es entsteht dann *6-Amino-2-8-dichlorpurin*



oder *Dichloradenin.* Das reine trockene Trichlorpurin wird mit bei Zimmertemperatur gesättigtem Ammoniak sechs Stunden im geschlossenen Gefäfs auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich bei längerem Stehen das Ammonsalz des Productes ab. Die Lösung wird aber besser direct zur Trockne gebracht, wobei das Ammonsalz zerlegt wird und das Aminodichlorpurin als krystallinischer Rückstand bleibt, der mit warmem Wasser gewaschen und aus 200 Thln. siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 95 Proc. der Theorie. Die Verbindung bildet mikroskopische, meist sternförmig vereinigte Nadeln, die sich, über 300° erhitzt, allmählich braun färben, ohne zu schmelzen. Sie verlangt mehr als 2000 Thle. heifses Wasser zur Lösung, von heifsem Alkohol etwa 200 Thle., noch mehr von Aceton. Sie löst sich in sehr verdünnten Säuren schwierig, leichter in heifser 15 proc. Salzsäure oder 25 proc. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Daraus krystallisiren, wenn nur kurze Zeit gekocht wurde, die

entsprechenden Salze, von denen das Nitrat am schönsten ist, aus. Bei längerem Kochen mit Säuren tritt Zersetzung ein. Kochende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zerstört die Verbindung rasch. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali schwer löslich, sie krystallisiren in Nadeln. Auch warmes Barytwasser und Ammoniak löst das Aminodichlorpurin leicht auf. Das Ammonsalz zersetzt sich beim Kochen der Lösung. Wird die letztere mit einer ammoniakalischen Zinksalzlösung in der Wärme gemischt, so fällt eine krystallinische Zinkverbindung. Silbernitrat erzeugt einen in der Hitze beständigen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak schwer löst. Die warme salpetersaure Lösung des Aminodichlorpurins wird durch Silbernitrat undeutlich krystallinisch gefällt, in mehr heifser Salpetersäure löst sich der Niederschlag, bald aber scheidet sich Chlorsilber ab. — *Zur Umwandlung des Aminodichlorpurins in Adenin* wird es in die zehnfache Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 eingetragen. Unter gelinder Selbsterwärmung geht ein Theil in Lösung und es tritt Braunfärbung ein. Es wird daher gepulvertes Jodphosphonium zugesetzt und zwei Stunden geschüttelt. Dann hat sich jodwasserstoffsaures Adenin als Krystallmasse abgeschieden. Man erhitzt zum Kochen, wobei kein Jod auftreten darf. Beim Erkalten krystallisiren grofse farblose Prismen, welche auf Glaswolle filtrirt und mit wenig Jodwasserstoffsäure gewaschen werden können, sie sind wohl eine Verbindung von Adenin mit 2 Mol. Jodwasserstoff. Durch Wasser werden sie sofort trübe und geben eine stark saure Lösung, aus welcher die Base durch Ammoniak sofort als farblose krystallinische Masse gefällt wird. Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn die Mutterlaugen ebenfalls aufgearbeitet werden. Die Base wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Ihr Sulfat besafs die von Kossel angegebene Zusammensetzung $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Die Löslichkeit desselben bei 18° in Wasser wurde für trockenes Salz zu 1:156 gefunden, während Kossel 1:153 angiebt. Die synthetische Base wurde überdies mit einem Kossel'schen Präparate direct verglichen und in sämmtlichen Eigenschaften mit ihm übereinstimmend gefunden. Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr und Paraffinbad tritt zwischen 360 bis 365° plötzliche Schmelzung und Gasentwickelung ein. — Statt durch Reduction, kann man dem Aminodichlorpurin das Chlor ganz oder theilweise auch durch Erhitzen mit Salzsäure oder Kalilauge oder aber Natriumäthylat entziehen und so zu folgenden Substanzen gelangen: *6-Amino-2-8-dioxypurin* I. und *6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin* II.



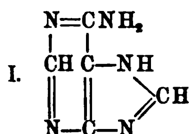
Das *6-Amino-2-8-dioxypurin* wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des *6-Amino-2-8-dichlorpurins* oder aber des von Fischer und Ach[1]) beschriebenen *6-Amino-8-oxy-2-chlorpurins* mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Das Reactionsproduct wird auf ein kleines Volumen abgedampft, wobei das Hydrochlorat des Aminodioxypurins in derben Prismen krystallisirt. Sie werden gepulvert und mit viel siedendem Ammoniak in Lösung gebracht, mit Thierkohle entfärbt und das Ammoniak weggedampft, wobei sich das Aminodioxypurin als farbloses, krystallinisches Pulver abscheidet. Dasselbe bleibt bis 360° fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es ist in heifsem Wasser sehr schwer, in verdünnten Alkalien ziemlich leicht löslich. Aus diesen Lösungen fällen Säuren meist alkalihaltige Substanz. Das Barytsalz ist in Wasser fast unlöslich, es bildet feine, farblose Nadeln. Die ammoniakalische Lösung des Aminodioxypurins liefert mit Silbernitrat einen amorphen, beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag. Bei längerem Kochen mit starkem Alkali wird das Aminodioxypurin unter Ammoniakbildung zersetzt. Das mit starker Salzsäure sich bildende Hydrochlorat des Aminodioxypurins wird durch Wasser zerlegt, doch wird die Base auch von stark verdünnter, heifser Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak gefällt. Das Sulfat ist schwer löslich. Starke Salpetersäure zerstört das Aminodioxypurin beim Erwärmen rasch. Von dem früher beschriebenen *2-Amino-6-8-dioxypurin*[2]) unterscheidet sich die Verbindung durch die gröfsere Löslichkeit in warmem Ammoniak, dann dadurch, dafs es von Salzsäure und Natriumchlorat zwar sehr rasch gelöst und zersetzt wird, dabei aber kein *Guanidin* liefert. — *6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin* entsteht, wenn 1 Thl. 6-Amino-2-8-dichlorpurin mit einer Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. Alkohol im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 130° erhitzt wird. Man verdampft den Alkohol, verdünnt mit Wasser und fällt durch Essigsäure die Aethoxyverbindung als flockige, schwach gelb gefärbte Masse aus. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proc. des Ausgangsmaterials. Das Product wird aus etwa 75 Thln. siedenden

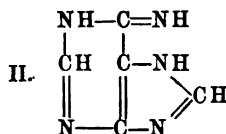
---

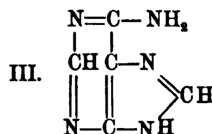
[1]) Dieser JB., S. 1637. — [2]) Daselbst, S. 1622.

Alkohols umkrystallisirt und wird so als kleine, meist kugel- oder fächerförmig vereinigte Nadeln erhalten, welche sich bei 250° färben und zwischen 275 bis 280° (corr.) sintern. Bei der Behandlung des Körpers mit concentrirtem Jodwasserstoff und Jodphosphonium wird Aethyl und Chlor durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht *6-Amino-2-oxypurin*, $C_5H_5N_5O$. Die Reaction geht bei 30 bis 40° rasch von statten, zum Schlufs wird zum Sieden erhitzt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wenig heifsem Wasser gelöst, beim Abkühlen scheidet sich das Jodhydrat des Aminooxypurins in Prismen ab, aus deren heifser wässeriger Lösung Ammoniak die Base sofort als farblose, amorphe Masse fällt. Sie wird zur Reinigung in das schwer lösliche Sulfat übergeführt durch Kochen mit der 70 fachen Menge 10 proc. Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen in einer Ausbeute von 50 Proc. der Theorie. Aus dem Sulfat wird die Base mit Ammoniak als nicht deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten. Sie verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist in heifsem Wasser sehr schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. Leichter wird sie von heifsem wässerigem Ammoniak aufgenommen. In dieser Lösung erzeugt Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, der für sich auch beim Kochen unverändert bleibt, beim Erwärmen mit überschüssigem Silbernitrat sich aber zuerst gelb und dann langsam dunkel färbt. — Das *Sulfat des 6-Amino-2-oxypurins* hat, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 + H_2O$. Es wird von reinem heifsem Wasser gröfstentheils unter Abscheidung der Base zerlegt. — In heifser concentrirter Salzsäure ist die Base ziemlich leicht, schwerer in verdünnter löslich, aus welcher beim Erkalten Nadeln oder Prismen krystallisiren. Warme Salpetersäure löst um so schwieriger, je verdünnter sie ist. Von dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin unterscheidet sich die Base durch die geringere Löslichkeit in Wasser, die geringere Löslichkeit der Salze und die gröfsere Beständigkeit der Silberverbindung. Sie zeigt sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Guanin. Zur Unterscheidung kann das Sulfat, dann die Zersetzung durch Chlorwasser dienen, wobei die neue Base kein Guanidin liefert, was an 0,5 g der Base constatirt wurde. Da 6-Amino-2-oxypurin als Oxydationsproduct des Adenins aufgefafst werden kann, so hält es Verfasser nicht für unwahrscheinlich, dafs es auch im thierischen Organismus gefunden wird und vielleicht bisher für Guanin gehalten worden ist. — Im Anschlufs an die vorstehenden Versuche bespricht Verfasser die *Structur*

des Adenins. Mafsgebend für diese Frage ist in erster Linie das Verhältnifs der Base zum 6-Aminodioxypurin, welches die Aminogruppe in der gleichen Stellung enthalten mufs, da ja beide durch das Dichloradenin genetisch verknüpft sind. Die Stellung 6 der Aminogruppe im Aminodioxypurin ergiebt sich daraus, dafs es aus 8-Oxy-2-6-dichlorpurin entsteht, wodurch Stellung 8, und daraus, dafs es verschieden ist von der aus Bromguanin und aus Aminopseudoharnsäure erhältlichen Isomeren mit der Aminogruppe in Stellung 2, wodurch wiederum diese Stellung 2 ausgeschlossen ist. Ein weiterer Grund für die Formel des Adenins liegt in der nachfolgend beschriebenen Guaninsynthese durch Behandlung von Dichlorhypoxanthin mit Ammoniak und Reduction des entstandenen Aminooxychlorpurins. Da der Sauerstoff im Hypoxanthin dieselbe Stellung hat, wie das Amid im Adenin, so folgt aus dieser Synthese, dafs Adenin und Guanin die Amidgruppe in verschiedener Stellung haben müssen. Ob die Aminoform I. oder die tautomere Iminoform [1]) II. oder endlich die zweite tautomere Form III.

I. 

II. 

III. 

anzunehmen ist, läfst sich nicht mit Sicherheit aussagen. Der Verlauf der Methylirung der Base und ihres Chlorderivats würde für letztere Formel sprechen, er kann aber kaum als bindend angesehen werden. — *Methylirung des Dichloradenins.* — Der Körper wird in 1 Mol. Normalkalilauge gelöst und mit 1 Mol. Jodmethyl zwei Stunden bei 70° geschüttelt, wobei direct Krystallisation eintritt. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Niederschlag aus heifsem Alkohol krystallisirt. Er hat die Zusammensetzung des *Monomethyldichloradenins*, $C_6H_5Cl_2N_5$, ist aber nicht einheitlich, trotzdem er sich nicht in zwei Isomere trennen lies. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff entstehen zwei verschiedene Körper und zudem besitzen die auf anderem Wege erhaltenen einheitlichen Methyldichloradenine etwas andere Eigenschaften. Zur Reduction trägt man die Substanz in die fünffache Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von Jodphosphonium ein, schüttelt drei viertel Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und dampft auf dem Wasserbade ab.

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 1664.

Das rückständige krystallisirte Jodhydrat wird in heifsem Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt und das überschüssige Ammoniak verjagt. Das beim Erkalten auskrystallisirende Methyladenin wird aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt und bildet dann grofse, schief abgeschnittene, wasserfreie Prismen, welche sich identisch erwiesen mit einem von Krüger durch directe Methylirung des Adenins dargestellten Präparate. Die Base löst sich in etwa 14 Thln. heifsem Wasser, in kaltem ziemlich schwer, viel leichter in Alkohol. In Alkalien und Ammoniak ist sie nicht leichter löslich als in Wasser. Sie schmilzt bei 308 bis 310° (corr.) ohne Zersetzung. Bei der Spaltung mit Säuren liefert sie neben Methylamin [1]) Glycocoll, welches als Glycocollkupfer analysirt wurde. Verfasser zieht daraus den Schlufs, dafs *9-Methyladenin* vorliege, was durch die später zu beschreibende Synthese der Base aus 9-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin bestätigt wird. Bei der Fällung des 9-Methyladenins aus der jodwasserstoffsauren Lösung durch Ammoniak bleibt eine andere Base, vielleicht 7-Adenin, gelöst, welche nicht rein erhalten wurde. — *Synthese des Guanins.* Wird 6-Oxy-2-8-dichlorpurin oder Dichlorhypoxanthin mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entsteht *Chlorguanin* neben anderen Substanzen ähnlicher Eigenschaften. Man schüttelt 1 Thl. Oxydichlorpurin mit 10 Thln. bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Gefäfs und erhitzt auf 150°. Nach dem Erkalten ist wieder eine weifse voluminöse Masse abgeschieden. Das Ganze wird abgedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Er ist offenbar ein Gemenge verschiedener Substanzen und wurde direct reducirt, indem er mit der zehnfachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure und der Zugabe von Jodphosphonium zuerst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, dann zum Kochen erhitzt wurde, bis alles in Lösung gegangen war. Das beim Erkalten krystallisirende Jodhydrat wurde auf Glaswolle abgesaugt und mit wenig starker Jodwasserstoffsäure gewaschen. Aus seiner wässerigen Lösung fällte Ammoniak einen farblosen dichten Niederschlag in einer Menge von 50 Proc. des angewandten Oxydichlorpurins. Derselbe ist jedoch nicht reines Guanin, sondern enthält noch einen stickstoffreicheren, gegen Oxydationsmittel empfindlicheren Stoff, von dem ersteres durch successive Ueberführung in das Hydrochlorat und das Sulfat getrennt wurde. Das Sulfat zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des *Guanidinsulfats*,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **18**, 434.

$(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$, $2H_2O$, und verliert sein Krystallwasser bei 120°. Zur weiteren Identificirung wurde die Base in *Xanthin* und in *Guanidin* übergeführt. *Tf.*

Ernst Edw. Sundwik. Xanthinstoffe aus Harnsäure. — 40 g Harnsäure wurden mit 80 g Aetznatron, etwa 1 Liter Wasser und 100 ccm Chloroform am Rückflufskühler 36 Stunden gekocht, die erkaltete Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der Niederschlag enthält in der Hauptsache zwei Silberverbindungen, welche durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10, etwas Harnstoff und Silbernitrat getrennt werden können, indem die eine in Lösung geht und beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirt, die andere ungelöst bleibt. In dem löslichen Theile vermuthet der Verfasser eine Silberverbindung des *Xanthins*, in dem unlöslichen eine solche des *Hypoxanthins*. Die aus beiden in Freiheit gesetzten Basen zeigten die für Xanthin und Hypoxanthin charakteristischen Reactionen und auch die mikroskopische Untersuchung der Krystallform der Silbernitratverbindungen ergab Uebereinstimmung mit den Angaben von Lehmann [1]). Die Analysenresultate stimmen allerdings für den Stickstoffgehalt und Silbergehalt der Silberverbindungen nicht sehr gut mit den für die entsprechenden Xanthin- und Hypoxanthinderivate verlangten Zahlen überein. Elementaranalysen stehen noch aus. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff [2]). — Verfasser hat die Angaben von A. Gautier über die Bildung von Xanthin und Methylxanthin beim Erhitzen von verdünnter Blausäure mit Essigsäure [3]) einer Nachprüfung unterzogen, soweit dies bei den unvollständigen Angaben Gautier's über die Ausführung des Versuches möglich war. Er hat 10 ccm reine Blausäure mit 28 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig vermischt und im geschlossenen Rohre drei bis vier Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Die zum Theil feste Masse wurde filtrirt und der Rückstand, ebenso wie die beim Eindampfen der Mutterlauge bleibende Masse, wiederholt mit 1 Liter Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate wurden auf 200 ccm eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das ausgefallene dunkle Product wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 1 Liter verdünnt, in der Hitze mit Ammoniak neutralisirt

[1]) Handbuch der physiol. Chem. 1859, S. 85. — [2]) Ber. 30, 3131—3132. — [3]) JB. f. 1884, S. 514.

und die von einem dunkeln Niederschlag sofort filtrirte Flüssigkeit heifs mit Kupferacetat versetzt. Es entstand sogleich ein Niederschlag, der nach halbstündigem Kochen filtrirt, in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt und sehr stark eingedampft, wobei auf 40 ccm wasserfreie Blausäure 0,16 g eines in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Rückstandes blieb. Nach nochmaligem Fällen aus alkalischer Lösung mit Essigsäure bildete er ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver, welches in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat in der That einen amorphen, dem Xanthinsilber ähnlichen Niederschlag gab, auch durch Sublimatlösung amorph gefällt wurde und beim Abdampfen mit Salpetersäure einen schwach gefärbten Rückstand liefs, welcher sich in Alkali mit gelbrother, ins Violette spielender Farbe löste. Dagegen lieferte das Präparat, mit Chlorwasser oxydirt, nicht die für Xanthin und Methylxanthin charakteristische Murexidreaction, während diese ganz deutlich auftrat, wenn dem Product 10 Proc. Xanthin zugesetzt war. Das vom Verfasser erhaltene Präparat war also nicht Xanthin oder Methylxanthin. *Tf.*

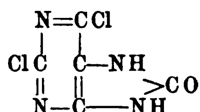
F. Horbaczewski. Ueber krystallisirtes Xanthin und Guanin [1]). — Um krystallisirtes *Xanthin* herzustellen, wird 1 Thl. desselben in wenig Alkalilauge gelöst und mit 60 Proc. warmem Wasser auf 2000 Thle. verdünnt, die klare Lösung mit Essigsäure übersättigt und nochmals filtrirt. Das Xanthin krystallisirt bei mehrtägigem Stehen in farblosen, glänzenden Drusen, welche sich unter dem Mikroskop als aus dünnen, rhombischen Platten bestehend erweisen. Die Krystalle haben über Schwefelsäure oder bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2 + H_2O$ und verlieren das Krystallwasser bei 125 bis 130°. — *Guaninkrystalle* sind schon von Drechsel erhalten worden, sie können in gleicher Weise, wie die Xanthinkrystalle, gewonnen werden, indem man vor dem Uebersättigen mit Essigsäure nach $^1/_3$ Vol. Alkohol zusetzt. Das Guanin krystallisirt in ziemlich grofsen, denen des Kreatinin-Chlorzinks ähnlichen Krystalldrusen ohne Krystallwasser. *Tf.*

C. F. Böhringer u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Dichloroxypurin [2]). — Das Dichloroxypurin [3]) läfst sich auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf freie Harnsäure in einer Ausbeute von 45 bis 50 Proc. der angewendeten Harnsäure gewinnen. *Tf.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 226—230. — [2]) D. R.-P. Nr. 94286; Patentbl. 1897, S. 751. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 1635.

Emil Fischer und Lorenz Ach. Ueber das Oxydichlorpurin [1]. — Die Ueberführung von Harnsäure durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in gechlorte Purine, wie dieselbe für die Methylharnsäuren möglich ist [2], gelingt nicht, wegen der geringen Löslichkeit der Harnsäure in Phosphoroxychlorid und wegen ihrer Unbeständigkeit gegen das oxydirende Pentachlorid. Dagegen erhält man *8-Oxy-2-6-dichlorpurin*

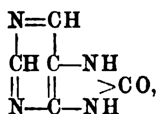


nach folgendem Verfahren: 1 Thl. trockenes harnsaures Kalium wird mit 1,2 Thln. Phosphoroxychlorid gemischt im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, die dunkel gefärbte, zusammengebackene Reactionsmasse mit Wasser zersetzt und das abgeschiedene Product zur Zerstörung der Nebenproducte in 4 bis 6 Thle. heifse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eingetragen und 20 bis 30 Minuten gekocht. Das Oxydichlorpurin bleibt dabei zum gröfsten Theile ungelöst, der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Es bildet ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. Seine Menge beträgt 40 bis 50 Proc. des angewandten harnsauren Kalis. Zur Reinigung wird die Substanz in siedendem Alkohol suspendirt, durch Ammoniak in Lösung gebracht und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Ammonsalz in grofsen, schwach gefärbten Blättern aus, ein weiterer Theil kann noch aus der Mutterlauge gewonnen werden. Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes wird das freie Oxydichlorpurin durch Ansäuern gefällt und aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dasselbe fängt, im Capillarrohr erhitzt, erst bei 350° an, sich schwach zu bräunen und zersetzt sich bei höherem Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. Es löst sich in etwa 120 Thln. siedenden Alkohols und 1000 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt aus beiden in mikroskopischen Kryställchen. Leicht löst sich das Oxydichlorpurin in Alkalien, Ammoniak und kochender Alkalicarbonatlösung. Die Alkalisalze sind leichter löslich als das Ammonsalz und werden durch concentrirtes Alkali in feinen Nädelchen abgeschieden. Das *Barytsalz* ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, häufig büschel- oder sternförmig verwachsenen

[1] Ber. 30, 2208—2220. — [2] JB. f. 1884, S. 509.

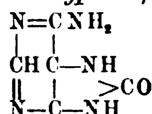
Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Oxydichlorpurin leicht aufgenommen und durch Wasser sofort wieder gefällt. Auch von heifser concentrirter Salpetersäure wird es reichlich gelöst, nur wenig aber von concentrirter Salzsäure, noch weniger von verdünnten Mineralsäuren. — Wird das feingepulverte Oxydichlorpurin mit der 50fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre unter fortwährendem Schütteln auf 120° erhitzt, so ist nach sieben Stunden alles gelöst und die Substanz gröfstentheils in *Harnsäure* übergegangen — durch *Methylirung* kann das Oxydichlorpurin in ein Monomethyl- und ein Dimethylderivat übergeführt werden. Das *7-9-Dimethyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin* entsteht sowohl auf trockenem Wege aus dem Bleisalz, als auf nassem aus dem Kaliumsalz. 3,6 g Bleisalz, erhalten durch Fällen einer siedenden Lösung von 2 g Oxydichlorpurin in 20 ccm Normalkalilauge und 30 ccm Wasser durch eine concentrirte Lösung von 3,7 g Bleiacetat, werden mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Aether im geschlossenen Rohre zwölf Stunden auf 100 bis 110° erhitzt und dann der Rohrinhalt mit Alkohol ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten das Dimethylderivat in Nadeln abscheidet. Es wurde zur genaueren Identificirung in das Dimethyloxydiäthoxypurin [1]) verwandelt. — Zur Methylirung auf nassem Wege, welche glatter verläuft, löst man das Oxydichlorpurin entweder in 2 Mol. wässerigem Kali und schüttelt bei 100° mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre oder man erhitzt die methylalkoholische Lösung mit Jodmethyl auf 100 bis 110°. — *7-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin*, $C_6H_4N_4OCl_2$, wird erhalten, wenn in stark alkalischer, wässerig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl bei niederer Temperatur gearbeitet wird. 10 g Oxydichlorpurin werden in 40 g Wasser und 7 g Aetzkali gelöst, mit 40 ccm Alkohol vermischt und bei 1° mit 7 g Jodmethyl unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen, wobei in fünf bis zehn Stunden das Jodmethyl in Lösung geht. Nach weiterem 48 stündigem Stehen wird filtrirt, der Alkohol verdampft und die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei das Monomethylderivat in einer Ausbeute von 90 Proc. der theoretisch errechneten Menge krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Zur genaueren Identificirung wurde es durch vierstündiges Erhitzen mit der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in *7-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3 + H_2O$, übergeführt. — *8-Oxypurin*,

[1]) JB. f. 1884, S. 511.



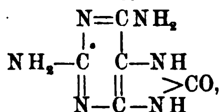
isomer mit Hypoxanthin, wird erhalten, wenn das feingepulverte 8-Oxy-2-6-dichlorpurin mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,96 auf dem Wasserbade erhitzt und so viel Jodphosphonium eingetragen wird, dafs das frei gewordene Jod verschwindet. Nach 20 Minuten wird unter weiterem Jodphosphoniumzusatz über freier Flamme bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Abdampfen bleibt das jodwasserstoffsäure Oxypurin zurück, aus dem durch Lösen in Wasser und Abdampfen mit Ammoniak die freie Base in fast quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Sie krystallisirt aus der heifsen, mit Thierkohle behandelten wässerigen Lösung in farblosen, feinen, biegsamen Nädelchen. Das 8-Oxypurin schmilzt nicht ganz scharf bei 317° ohne Zersetzung und ist sogar theilweise unzersetzt destillirbar. Es löst sich in etwa 12 Thln. heifsem Wasser, schwerer, aber doch verhältnifsmäfsig leicht in kaltem Wasser, erheblich schwerer in Alkohol. Die heifse wässerige Lösung reagirt auf Lackmus sauer und zerlegt Calciumcarbonat langsam. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung. Mit Mineralsäuren bildet das Oxypurin beständige, meist leicht lösliche Salze. Das *Jodhydrat* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Prismen. Verhältnifsmäfsig schwer löslich in kaltem Wasser ist das *Nitrat*, das in spiefsförmigen, vielfach büschelförmig verwachsenen Krystallen anschiefst. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung langsam in derben gelbrothen Krystallen, das *Aurochlorat* in feinen, gelben Blättchen. Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, der aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, sternförmig verwachsenen Nädelchen krystallisirt. — *6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin*, $C_5H_4N_5ClO$, entsteht aus dem Oxydichlorpurin durch Erhitzen mit 24 Thln. alkoholischen Ammoniaks (hergestellt aus gleichen Volumen bei 0° gesättigter Lösung und Alkohol) im geschlossenen Rohre während sechs Stunden auf 150°. Es tritt keine vollkommene Lösung ein, nach dem Erkalten ist das Aminoxychlorpurin zum gröfsten Theil als hellrothe, aus kugeligen Aggregaten bestehende Krystallmasse abgeschieden. Sie wird entweder direct ins Barytsalz übergeführt oder aber zuerst als Hydrochlorat gereinigt, indem sie mit der 60 fachen Menge 12 proc. Salzsäure gekocht wird. Beim Erkalten scheiden sich schwach

gelb gefärbte Nadeln des Hydrochlorats ab, aus welchen durch Erwärmen der wässerigen Lösung mit Ammoniak wieder die freie Base gewonnen wird. Zur Ueberführung ins *Barytsalz* wird die Substanz mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 70 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose, feine, lange Nadeln ab. Sie werden nochmals aus heifsem Wasser krystallisirt und dann durch Essigsäure zersetzt, wobei die Base sich in feinen verfilzten Nädelchen abscheidet. Wenn die Reinigung als Barytsalz unterblieb, so ergab die Analyse stets etwa 1 Proc. zu wenig Chlor. Das Aminochloroxypurin ist bei 360° noch fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; es löst sich in heifsem Wasser und in Alkohol sehr schwer. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst, überschüssiges Natron fällt aus dieser Lösung feine Nadeln. Auch warmes Ammoniak löst erhebliche Mengen. Diese Lösung liefert mit Silbernitrat einen rasch sich schwärzenden amorphen Niederschlag. Aus der Lösung in viel heifser 25 proc. Schwefelsäure fällt beim Erkalten das Sulfat in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zerstört die Verbindung in der Wärme rasch. — *6-Amino-8-oxypurin*,

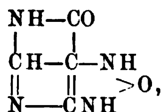


entsteht aus der eben beschriebenen Verbindung beim 15 bis 20 Minuten dauernden Erhitzen mit der 10 fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz von Jodphosphonium und häufigem Schütteln auf dem Wasserbade. Die völlig farblose Lösung, in der sich schon Krystalle des gebildeten Jodhydrats befinden, wird verdampft und das Jodhydrat in heifser, wässeriger Lösung mit Ammoniak übersättigt. Es fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. des angewendeten Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die salzsaure Lösung der Base mit Thierkohle gekocht und wieder mit Ammoniak gefällt. Die Base bildet mikroskopische Nädelchen, welche sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Sie lösen sich in etwa 500 Thln. kochenden Wassers und in etwa 70 Thln. heifser 10 proc. Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung krystallisirt beim Erkalten das *Sulfat*, $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$, in schiefen, vierseitigen Platten, welche zum Unterschied vom Guanidinsulfat kein Krystallwasser enthalten. Von reinem Wasser

wird das Salz zerlegt. Das Nitrat ist leichter löslich und krystallisirt aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Hydrochlorat, Aurochlorat und Chloroplatinat sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gelindem Erwärmen viel stärker als das Guanin oder das isomere Amino-2-oxypurin. — *2-6-Diamino-8-oxypurin*,



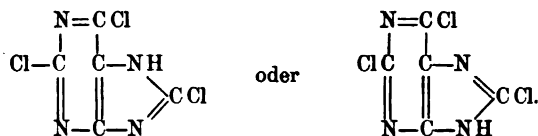
entsteht aus Oxydichlorpurin beim Erhitzen (vier Stunden) mit wässerigem Ammoniak (90 ccm von 14 Proc. Ammoniakgehalt) im geschlossenen Rohre auf 150°. Beim Erkalten scheiden sich direct gelbliche, blätterige Krystalle ab (2,8 g). Die Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht. Die Rohbase wurde mit 150 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure von 14 Proc. ausgekocht und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten der schwach gefärbten Flüssigkeit schied sich das Hydrochlorat krystallinisch ab, es wurde in heifsem Wasser gelöst und etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten fallen lange, farblose Nadeln, welche in reinem Wasser weit leichter löslich sind, als in kaltem. Aus der heifsen wässerigen Lösung des Salzes wird die freie Base durch einen geringen Ueberschufs von Ammoniak in farblosen, langen Nadeln gefällt. Sie wurde durch Lösen in überschüssigem Ammoniak und Wegkochen des letzteren gereinigt. Das Diaminooxypurin enthält in lufttrockenem Zustande 1 Mol. Krystallwasser. Die bei 130° längere Zeit getrocknete Base hat die Zusammensetzung $C_5H_6N_6O$. Sie bleibt bis 380° unverändert und verkohlt dann. Sie löst sich in etwa 350 Thln. heifsen Wassers. Das *Sulfat* ist auch in heifsem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt in feinen Nädelchen. Das *Nitrat* ist ebenfalls nicht leicht löslich, und wird beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure rasch zerstört. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus der warmen Lösung in gelbrothen, häufig gezackten, schwertförmigen Blättchen. — Das *6-8-Dioxypurin*,



isomer mit dem Xanthin, entsteht glatt aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch salpetrige Säure, wenn 1 Thl. reine Base in 16 Thln.

15 proc. Salzsäure heifs gelöst und dazu bei 40° 0,7 Thle. Natr nitrit unter Schütteln zugefügt werden. Unter Gasentwick scheidet sich das Product als farbloses Pulver ab, welche 270 Thln. Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde. Das D purin bildet glänzende, lange, schmale Blätter, an den k Enden eigenthümlich gezackt. Es enthält lufttrocken 1 Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entweicht. Rückstand hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$. Die Verbin zersetzt sich über 400°, ohne zu schmelzen. Sie wird von Alk und Ammoniak leicht aufgenommen. Die kalte ammoniakal Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen, farblosen, Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag. Von starker Salp säure wird das 6-8-Dioxypurin im Gegensatz zum Xanthin in gelinder Wärme zerstört. Bei der Oxydation mit chlorsa Kali und Salzsäure giebt es kein Alloxan. Die heifse wäss Lösung liefert mit salpetersaurem Silber einen farblosen, in he nicht zu verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. In kaltem Barytwasser löst sich die Substanz zunächst, und fällt das Barytsalz in feinen büschel- oder sternförmig verwach Nädelchen aus. — Durch Schütteln der Lösung des Dioxypuri 3 Mol. Normalkalilauge mit 3 Mol. Jodmethyl bei 100° v *1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin*, $C_8H_{10}N_4O_2$ [1]), erhalten, we durch Verdampfen der Lösung und Auskochen des Rückst mit Chloroform isolirt, durch Fällen der wässerigen Lösung starker Natronlauge und Umkrystallisiren der Fällung aus Al gereinigt wurde.

Emil Fischer. Ueber das Trichlorpurin [2]). — Die Vers das 8-Oxy-2-6-dichlorpurin nach der bei seinen beiden Isom zum Ziel führenden Methode in die *Trichlorverbindung* üb führen, mifslingen, weil das Phosphorpentachlorid schädlich Diese Ueberführung gelingt aber, wenn bei sorgfältiger Regul der erforderlichen Temperatur unter häufigem Schütteln mit e grofsen Ueberschufs von Phosphoroxychlorid gearbeitet wird. gebildete *Trichlorpurin* kann eine der folgenden Formeln h



[1]) Ber. 30, 1852. — [2]) Daselbst, S. 2220—2225.

Die Methylirung führte zu den beiden schon bekannten *Methyltrichlorpurinen*, welche eben diesen Formeln entsprechen. Es liegt also wohl ein Tautomeriefall vor, analog der Tautomerie gewisser Amidine, wie sie v. Pechmann[1]) beobachtete. Aus Bequemlichkeitsgründen wird in der Folge nur die an erster Stelle stehende Formel für Trichlorpurin und die analoge für andere Substanzen mit analog liegenden Verhältnissen gebraucht werden. — Zur *Darstellung des Trichlorpurins* wird feingepulvertes 8-Oxy-2-6-dichlorpurin mit der 70 fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäſs vier Stunden unter häufigem Schütteln auf 150 bis 155° erhitzt, wobei sich eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung bilden soll. Wird im Vacuum das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig abdestillirt, so bleibt ein amorpher, beim Schütteln mit kaltem Wasser krystallinisch werdender Rückstand. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit der fünffachen Menge Aether ausgelaugt, wobei der gröſste Theil in Lösung geht. Die ätherische Lösung hinterläſst beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, aus dem beim Kochen mit der 60 fachen Menge Wasser das Trichlorpurin ausgelaugt wird, während ein beigemengter Körper zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose Blättchen in einer Ausbeute von etwa 65 Proc. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung werden sie in das Ammoniaksalz übergeführt, welches beim Erkalten der concentrirten ammoniakalischen Lösung in langen Nadeln krystallisirt. Diese werden in warmem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen sofort Salzsäure zugegeben, wobei dann reines Trichlorpurin in groſsen Blättern krystallisirt. Sie enthalten lufttrocken 5 Mol. Krystallwasser und haben nach mehrstündigem Erhitzen auf 110° die Zusammensetzung $C_5HN_4Cl_3$. Das trockene Trichlorpurin sintert bei raschem Erhitzen gegen 180° und zersetzt sich zwischen 187 bis 189° (corr.) unter starker Gasentwickelung und Schmelzung. Es löst sich in etwa 70 Thln. heiſsem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol und Aceton. Geringer ist die Löslichkeit in Aether und sie nimmt successive ab für Chloroform, Benzol und Petroläther, welch letzterer nur Spuren aufnimmt. Das Trichlorpurin ist also in Wasser und Alkohol weit leichter löslich, als die Methyltrichlorpurine. Die wässerige Lösung des Trichlorpurins röthet Lackmus und zersetzt in der Wärme Carbonate. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen der wässerigen Lösung nicht zersetzt und die Alkalisalze werden

---

[1]) Ber. 28, 869 u. 2362; 30, 1779.

durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt. Dieselben sinc Wasser leicht, in concentrirtem Alkali schwer löslich, auch Calciumsalz und das Baryumsalz sind leicht löslich. Aus ammoniakalischen Lösung fällt eine ammoniakalische Zink lösung einen farblosen, körnigen, in sehr viel verdünntem, war Ammoniak löslichen Niederschlag. Das Silbersalz ist amc löst sich in Ammoniak und fällt beim Wegkochen desselben s wieder aus. — *Die Rückverwandlung von Trichlorpurin in 8-(2-6-dichlorpurin* gelingt durch halbstündiges Kochen mit 30fachen Menge 20proc. Salzsäure ganz glatt. Zur Identifici wurde die Verbindung in das Dimethyloxydichlorpurin und di noch in das entsprechende Dimethyldiäthoxyoxypurin übergefü Auch beim Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 das Trichlorpurin unter Chlorentwickelung theilweise in Oxydich purin verwandelt. — Die *Methylirung des Trichlorpurins*, du geführt durch zweieinhalbstündiges Schütteln von 5 g reiner Subs gelöst in 22,5 ccm Normalkalilauge mit 3,5 g Jodmethyl im schlossenen Rohre bei 60 bis 70°, ergab ein Gemenge von 7- thyltrichlorpurin und 9-Methyltrichlorpurin, welches sich di aus der Reactionsmasse krystallinisch ausschied, aus welchem nur das 9-Methyltrichlorpurin in geringer Menge rein erha werden konnte, wenn es zuerst mit der gleichen und dann der zehnfachen Menge Aceton ausgelaugt und der Rückstand Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurde durch den Schme 177° (corr.) und die Ueberführung in 9-Methyl-8-oxy-2-6-dich purin vom Schmelzp. 284° (corr.) identificirt. Das in die ze fache Menge Aceton übergegangene Gemenge der beiden Me lirungsproducte liefs sich nicht direct trennen. Es wurde da in die entsprechenden Harnsäuren durch vierstündiges Erhit mit der zehnfachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 125° übergeführt, welche beim Verdampfen als krystallini Masse zurückblieben. Aus dieser wird durch die 100fache Me kochenden Wassers die 7-Methylharnsäure völlig ausgelaugt. Rückstand wurde in Alkali gelöst, mit Thierkohle entfärbt, Salzsäure wieder gefällt und zeigte dann die Zusammensetz $C_6H_6N_4O_3$ und die Eigenschaften der *9-Methylharnsäure*, welche sie des weiteren durch Ueberführung in *9-Methyl-8-c 2-6-dichlorpurin* vom Schmelzp. 274° identificirt wurde. Die wässerige Lösung gegangene *7-Methylharnsäure* lieferte das c rakteristische, gut krystallisirende Ammonsalz, aber es war tr dem nicht möglich, die Verbindung durch Umkrystallisiren rein zu erhalten, dafs sie völlig die Eigenschaften der 7-Met

harnsäure zeigte. Sie wurde daher mit rauchender Salzsäure auf 170° erhitzt, wobei eine zwischen 208 und 210° schmelzende, auch die sonstigen äufseren Merkmale des Sarcosins tragende Substanz gewonnen wurde, was die Identität jener Säure mit 7-Methylharnsäure endgültig erweist. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber Hydurinphosphorsäure [1]. — 5 g *Trichlorpurin* werden unter Eiskühlung in 50 g farblosen Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,96 eingetragen und mit überschüssigem Jodphosphonium zunächst eine Stunde unter fortgesetztem Kühlen, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei das Gefäfs mehrmals geöffnet wird, um entstandenes Gas entweichen zu lassen. Schliefslich wird durch Erwärmen auf 40° alle organische Substanz gelöst, vom überschüssigen Jodphosphonium abgegossen, die Flüssigkeit im Vacuum bei 40 bis 50° verdampft, der Rückstand mit 25 ccm Wasser aufgenommen und dieses bei gleicher Temperatur wieder verdampft. Dabei krystallisirt das *Jodhydrat der Hydurinphosphorsäure*, $C_4H_{12}N_4PO_4J$, das nach Auslaugen mit kaltem Wasser aus einer lauwarmen Mischung von 20 ccm Wasser und 2 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure in dicken, vierseitigen, noch rosa gefärbten Platten krystallisirt und durch nochmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten wird. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Product beträgt 50 bis 60 g des Trichlorpurins. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz enthält Krystallwasser, das aber nicht bestimmt werden konnte, weil schon bei 100° Zersetzung unter starker Färbung eintritt. Auch die wässerige Lösung des Salzes färbt sich schnell roth. Durch Zusatz von Jodwasserstoff wird dies verhindert, wenn die Temperatur nicht über 60° steigt. Mit Silbernitrat wird aus der wässerigen Lösung sofort Chlorsilber gefällt. — Das *Hydrochlorat* wird aus dem Jodhydrat durch Behandlung der mit etwas Salzsäure versetzten 4 proc. wässerigen Lösung mit überschüssigem Chlorsilber und Abdampfen bei 40° im Vacuum erhalten und scheidet sich aus der auf ein Fünftel eingedampften Lösung als farbloses Krystallpulver ab. Es zeigt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_4H_{10}N_4PO_3Cl$, enthält also H_2O weniger als das Jodhydrat. Das Hydrochlorat krystallisirt weniger gut als jenes. Seine wässerige Lösung färbt sich schon bei niederer Temperatur schön roth, dann tiefroth und beim Kochen entsteht ein schwarzer, amorpher Niederschlag unter Umschlag der Purpurfärbung in schmutziges

[1] Berl. Akad. Ber. 1897, S. 932—935.

Braunroth. Verdünntes Alkali löst das Salz sofort, beim Erwär
tritt unter Rothfärbung Ammoniakentwickelung ein und schli
lich schlägt die Färbung in Braun um. Die ammoniakali
Lösung ist erst farblos, wird aber bald violettroth und schliefs
von der Farbe einer Kaliumpermanganatlösung. Auch Barytwa
löst die Salze zuerst farblos, beim Erwärmen tritt Rosafärb
und dann ein Niederschlag, wahrscheinlich Baryumphosphat,
Ammoniakalische Silberlösung wird von den Salzen schon in
Kälte reducirt. Die alkalische Lösung färbt sich mit Fehli
scher Lösung sofort dunkelviolett, nimmt beim Kochen verschie
Farbentöne an und scheidet einen schmutzigen Niederschlag
Natriumnitritlösung färbt die Lösung des Hydrochlorats s
dunkel und scheidet bald einen dunkel gefärbten Niedersc
ab. Durch einstündiges Erwärmen mit 10 Thln. 14 proc. S
säure wird das Hydrochlorat völlig zerstört unter Bildung
viel Chlorammonium und Phosphorsäure. Verfasser betra
daher die beschriebenen Salze als Derivate der Hydurinphosp
säure, $C_4H_7N_4, PO_3H_2$, und diese den Amidophosphorsäuren an
als Derivat eines hypothetischen Hydurins, $C_4H_3N_4$. Die lei
Verwandlung der Hydurinphosphorsäure in stark gefärbte Prod
erinnert an die Murexidbildung aus Alloxan etc. und noch m
an die Farbstoffbildung bei der Reduction des Adenins
Hypoxanthins. T

Carl Goldschmidt. Ueber wasserlösliche Urate organis
Basen [1]). — Anschliefsend an seine früheren Veröffentlichung
theilt Verfasser mit, dafs das Piperidin, das Aethylamin und
Propylamin mit Harnsäure Salze bilden, die sich spielend le
in Wasser lösen. Von grofser Bedeutung für die Behandlung
Harnsäureerkrankungen des menschlichen Organismus scheint
Aethylamin zu sein, da das Piperidin giftig und das Propyl
sehr theuer ist. Die Wasserlöslichkeit der Urate der prim
aliphatischen Amine scheint proportional mit der Anzahl
Methylgruppen zu wachsen. T

C. Mordhorst. Die Entstehung und Auflösung der H
säureverbindungen aufserhalb und innerhalb des menschli
Körpers [3]). — In jeder alkalischen Flüssigkeit verbindet sich
Base mit der zugesetzten Harnsäure zu einem harnsaure S
Bei Uebersättigung der Lösung mit diesem Salze fällt dass
als zunächst ganz kleine Kügelchen, „Kugelurate", aus, die d

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 544. — [2]) Daselbst, S. 44, 460. — [3]) Daselbst,
117—118.

Verschmelzung sich vergröfsern. Neutrales harnsaures Natron bildet immer nur Kugelurate, die sich allmählich in die nadelförmigen sauren harnsauren Urate verwandeln. Zusatz von phosphorsaurem, kohlensaurem, borsaurem und essigsaurem Natron zu mit Harnsäure gesättigter halbnormaler Natronlauge giebt einen Niederschlag von Kugeluraten. *Wr.*

K. Weber und B. Tollens. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure[1]). — Eine Verbindung von Formaldehyd und Harnsäure ist zuerst von Pott[2]) analysirt worden, der sie erhielt, indem er Harnsäure in 40 proc. Formaldehyd löste, das Filtrat zum Syrup eindampfte und diesen mit Alkohol versetzte; er fand die Zusammensetzung $C_7H_8N_4O_5$. Die Verfasser haben durch Erhitzen von Harnsäure mit 50 g 40 proc. Formaldehyd am Rückflufskühler innerhalb fünf Stunden 22 g Harnsäure in Lösung bringen können. Beim Stehen des erkalteten Filtrats schied sich ein krystallinisches, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliches Product aus, welches bei längerem Behandeln mit heifsem Wasser Formaldehyd abgiebt und Harnsäure zurückbildet. Die nicht umkrystallisirte, sowie die einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirte Substanz gab auf die Formel $C_7H_8N_4O_5$ (Harnsäure + 2 Formaldehyd) stimmende Zahlen. Aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen, Versetzen mit Alkohol und Aether, Verreiben des ausgefallenen Gummis mit Alkohol, dann mit Alkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure, ein gelbes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver gewonnen, das bei fortgesetztem Trocknen Formaldehyd abgiebt und dessen Analysenzahlen auf eine Verbindung von 1 Mol. Wasser mit 4 bis 5 Mol. Formaldehyd stimmen. Beim Lösen und Kochen mit Wasser verliert es Formaldehyd und wandelt sich in die beschriebene *Diformaldehydharnsäure* um. Von letzterer wurden ein *Baryumsalz*, $(C_7H_7N_4O_5)_2Ba$, und ein *Calciumsalz*, $C_7H_6N_4O_5Ca$, als gelatinöse Niederschläge erhalten, indem die Lösung der Säure in genau 1 Mol. Kalilauge mit Chlorbaryum, resp. Chlorcalcium gefällt wurde. *Tf.*

C. F. Boehringer und Söhne. Darstellung von Harnsäure und ihren Alkylderivaten aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren[3]). — Harnsäure und ihre Alkylderivate können aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Pseudoverbindung bei Gegenwart von Mineralsäuren

---

[1]) Ann. Chem. 299, 340—346. — [2]) Vgl. Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 32, 54. — [3]) D. R.-P. Nr. 94282; Patentbl. 18, 750.

gewonnen werden. Der Verlauf der Reaction ist hierbei in v
Fällen nahezu quantitativ.

Emil Fischer. Verfahren zur Darstellung alkylirter H
säuren [1]). — E. Fischer hat ein vereinfachtes Verfahren zur
stellung alkylirter Harnsäuren angegeben. Bei der Alkylirung
Harnsäure auf nassem Wege kann man sie anstatt in Lö
nur in befeuchtetem Zustande anwenden. An Stelle der Al
salze lassen sich auch die Salze schwacher anorganischer Sä
(Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure) oder organischer Sä
(Essigsäure) verwenden, und auch hier genügt es, die Harns
in der Flüssigkeit zu suspendiren. W

Emil Fischer. Darstellung alkylirter Harnsäuren [2]). —
Stelle der im Hauptpatente verwendeten Halogenalkyle lassen
zur Alkylirung der Harnsäure auch die Alkylester anderer Sä
insbesondere der Salpetersäure, Schwefelsäure, Benzolsulfos
und Isäthionsäure verwenden.

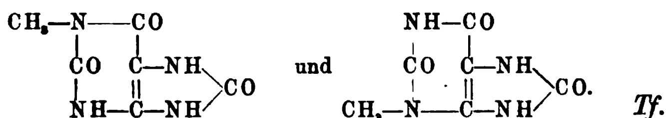
Emil Fischer. Verfahren zur Darstellung alkylirter H
säuren [3]). — Emil Fischer giebt ein Verfahren an, nach wel
Alkalisalze der Harnsäure und ihrer ersten Alkylverbindunge
wässeriger Lösung mit Jodalkylen bis zu Tetraalkylderivaten
lirt werden können. W

Wolf von Loeben. Ueber δ-Methylharnsäure [4]). — I
einzige bisher noch unbekannte Monomethylharnsäure ent
durch Condensation von Harnstoff mit *Methylisodialursäure*,
N_2O_5. Letztere wurde aus nach Lehmann [5]) dargestellter Me
isobarbitursäure erhalten, indem diese in Wasser suspendirt,
der auf 1 Mol. berechneten Menge Brom auf einmal versetzt
unter Kühlung bis zur völligen Lösung geschüttelt wurde. E
überschüssiges Brom wird jetzt mit Aether entfernt, dann
mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbercarbonat
rirt, bis eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Probe ke
Niederschlag mit Silbernitrat mehr liefert. Bei raschem
dunsten im Vacuum scheidet sich die Methylisodialursäur
rosettenartig angeordneten Krystallen aus. Die Säure krystal
auch aus der Lösung in Alkohol, von dem sie ziemlich leicht
genommen wird, mit 1 Mol. Wasser aus. In Wasser löst sie
leicht auf, zerfliefslich ist sie in reinem Zustande nicht.
Barythydrat giebt die Säure einen veilchenblauen Niedersc

---

[1]) Patentbl. 18, 394. — [2]) Daselbst, S. 785; Zusatz zum D.
Nr. 91811. — [3]) Patentbl. 18, 273. — [4]) Ann. Chem. 298, 181—18
[5]) JB. f. 1889, S. 701.

— *δ-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3 + H_2O$. — Gleiche Theile Methylisodialursäure und Harnstoff werden mit einander verrieben und in die sechsfache Menge 50° warmer concentrirter Schwefelsäure eingerührt, wobei unter Erwärmung auf 100° und Gasentwickelung Lösung eintritt. Man kühlt sofort ab und giefst in die zehnfache Menge kalten Wassers, wobei ein schweres braunes Pulver ausfällt. Man löst es in 500 bis 600 Thln. heifsen Wassers, setzt einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung zu und kocht einige Zeit mit Thierkohle. Die Säure fällt dann beim Erkalten und Stehen in harten, sandigen, schwach gelblichen, mikroskopischen Prismen mit scharf ausgebildeten Kanten aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie rein weifs. Sie verliert ihr Krystallwasser nicht bei 100°, wohl aber bei 150°, liefert die Murexidreaction und konnte durch Oxydation mit Bleisuperoxyd nach Liebig und Wöhler[1]) in ein *Methylallantoin*, $C_5H_8N_4O_3$, vom Schmelzp. 246° übergeführt werden. Die zuerst von Hill[2]) dargestellte, später von E. Fischer α-Methylharnsäure genannte isomere Säure lieferte bei der Oxydation ein Methylallantoin vom Schmelzp. 225° und unterscheidet sich von der neuen Säure auch im Krystallwassergehalt und in der Löslichkeit. Die Hill'sche Säure enthält nur $^1/_2$ Mol. Wasser und löst sich in 262 Thln. siedenden Wassers, während die neue Säure davon 527 Thle. erfordert. Da für das Methyl in der β- und γ-Methylharnsäure durch E. Fischer die Stellung 9 resp. 7 festgestellt ist, bleibt für die α- und δ-Säure die Wahl zwischen folgenden Formeln:

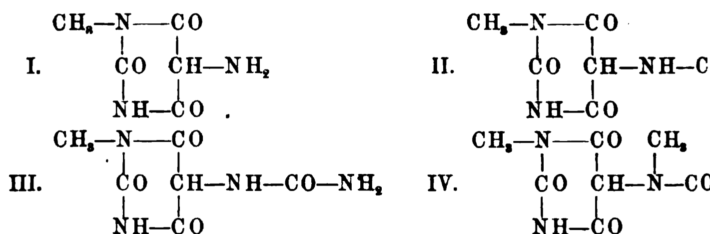


Tf.

Emil Fischer und Hans Clemm. Ueber 1-Methyl- und 1,7-Dimethylharnsäure[3]). — Die beiden Säuren sind bei der directen Methylirung der Harnsäure bisher nicht beobachtet. Sie lassen sich aber leicht aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren gewinnen. Diese können aus Monomethylalloxan, erhältlich durch Oxydation des Theobromins mit Chlor, gewonnen werden, indem man es durch schwefligsaures Ammoniak resp. schwefligsaures Methylamin in 1-Methyl- (I.) resp. 1,7-Dimethyluramil (II.) überführt, welche beide durch Kaliumcyanat in die zugehörigen Pseudoharnsäuren übergehen (III. und IV.):

---

[1]) Ann. Chem. 26, 245. — [2]) JB. f. 1876, S. 769. — [3]) Ber. 30, 3089—3097.



Die Wasserabspaltung aus letzteren kann sowohl zur 1-M
als zur 3-Methylharnsäure und sowohl zur 1,7-Dimethyl- a
3,7-Dimethylharnsäure führen, je nachdem sich an derselbe
Carbonyl 4 oder 6 betheiligt. Der Versuch ergab, dafs jede
in weit überwiegender Menge 1-Methyl- und 1,7-Dimethy
säure gebildet werden. Damit sind sämmtliche zu erwa
Monomethylharnsäuren und fünf von den sechs mögliche
methylharnsäuren bekannt. — *Monomethylalloxan* wird am
aus Dimethylalloxantin durch vorsichtige Oxydation mit Sal
säure dargestellt. Das letztere wird durch Behandlung des
ductes der Oxydation von Theobromin mit Kaliumchlorat
Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gewonnen und aus wenig h
Wasser umkrystallisirt. Das Methylalloxan, $C_5H_6N_2O_5$, sc
sich in farblosen, derben Krystallen ab, welche sich bei
schwach röthen und bei 156° unter Zersetzung schmelze
Methyluramil, $C_5H_7N_3O_3$. — 4 Thle. Methylalloxan werde
12 Thln. einer concentrirten Lösung von Ammonsulfit, b
durch Sättigen von 18 proc. Ammoniak mit schwefliger Säu
Neutralisiren mit demselben Ammoniak, sechs Stunden a
erwärmt. Zuerst tritt Lösung ein, dann gesteht die Flüssigk
einem Krystallbrei, bestehend aus einer Verbindung des M
alloxans mit Ammonsulfit. Bei weiterem Erhitzen wird di
methylthionursaures Salz umgewandelt. Nach dem Erkalte
das Salz abfiltrirt, mit der fünffachen Menge Salzsäure überg
mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung gesättigt, dan
Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, die Salzsäu
Vacuum bei höchstens 60° abdestillirt und der Rückstan
kaltem Wasser ausgelaugt. Es bleibt Methyluramil als fa
lockere Masse in einer Ausbeute von 65 Proc. des angewe
Alloxans zurück. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in far
schiefen Blättchen, welche sich feucht leicht röthlich färbe
dem Dimethyluramil[1]) sehr ähnlich sind. — *1-Methylpseud*

[1]) Techow, Ber. 27, 3087.

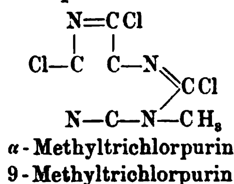
säure, $C_6H_8N_4O_4$. 1 Thl. Methyluramil, 1 Thl. Kaliumcyanat und 3 Thle. Wasser werden im Wasserbade erhitzt. Die zuerst entstehende dunkelrothe Lösung entfärbt sich nach fünf bis zehn Minuten und beim Abkühlen krystallisirt das Kaliumsalz der Methylpseudoharnsäure, welche direct ausfällt, wenn die Lösung mit etwas mehr als der auf das verwendete Cyanat berechneten Menge Salzsäure versetzt wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Säure färbt sich bei 200° roth und schmilzt nicht ganz constant bei 220° unter Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 35 Thln. siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten sofort in farblosen, feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. — *1-Methylharnsäure*, $C_6H_6N_4O_3$, entsteht beim Erhitzen von 1-Methylpseudoharnsäure mit der neunfachen Menge 20 proc. Salzsäure zum Sieden. Zuerst tritt theilweise Lösung ein, dann scheidet sich das Product krystallinisch ab. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird erkalten gelassen, der Niederschlag in verdünnter heifser Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Säuren gefällt. Der Niederschlag beträgt etwa 80 Proc. der angewandten Pseudoharnsäure. Er ist aber noch nicht ganz reine Methylharnsäure und wird daher zweckmäfsig ins Magnesiumsalz verwandelt. 12 g rohe Säure werden in 1 Liter heifsen Wassers suspendirt und durch Zusatz von Ammoniak gelöst, dann mit einer Lösung von 20 g krystallisirtem Magnesiumchlorid, 28 g Chlorammonium, 260 ccm Wasser und 140 g 18 proc. Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Magnesiumsalz in farblosen, feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen ab, welche nach zwölfstündigem Stehen filtrirt und aus 90 Thln. siedenden Wassers umkrystallisirt werden. Beim Zersetzen dieses Salzes mit überschüssiger Salzsäure fällt reine 1-Methylharnsäure in feinen, zu garbenförmigen Aggregaten vereinigten mikroskopischen Nädelchen aus, welche lufttrocken bei 150° nicht ganz 2 Proc. an Gewicht verlieren. Die Säure beginnt bei 400° sich zu bräunen und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich erst in 2050 Thln. siedenden Wassers, beim Erkalten der Lösung fällt langsam ein feines Krystallpulver. Aus der Lösung in überschüssigem Alkali fällt Kohlensäure das saure Kaliumsalz in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen aus. Aus der Lösung in warmem Ammoniak fällt beim Wegkochen des letzteren die freie Säure aus. Das Barytsalz fällt, wenn die Säure in heifsem Barytwasser gelöst wird, beim Erkalten als krystallinische Masse aus. Chlorcalcium fällt aus der ammoniakalischen Lösung einen krystallinischen, aus kugeligen Aggregaten bestehen-

den Niederschlag. Silbernitrat giebt mit der kalten Ammon lösung einen amorphen Niederschlag, der bald schwarz wird. *Magnesiumsalz*, $C_{12}H_{10}N_8O_6Mg$, $7H_2O$, verliert sein Wasser v bei 200°. Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Met säure ebenso rasch wie die Harnsäure oxydirt; sie liefert st Murexidreaction und kann überhaupt leicht mit Harnsäure wechselt werden. Die von W. v. Loeben[1]) beschriebene δ-Met harnsäure unterscheidet sich von dem Präparate des Verfas durch weit gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch den Gehalt Krystallwasser. Da die Wahrscheinlichkeit der Existenz e fünften Methylharnsäure nicht sehr grofs ist, vermuthet Verfa dafs jener ein Gemenge von 3-Methyl- und 1-Methylharns unter den Händen gehabt habe. — Zur *Umwandlung der 1-Me harnsäure in 1,3-Dimethylharnsäure* wird 1 g derselben in 1 Normalkalilauge gelöst und mit 0,8 g Jodmethyl bei 50° Stunde geschüttelt. Aus der Lösung fällt dann beim Ue sättigen mit Salzsäure ein krystallinisches Pulver in guter beute aus, das aber noch kleine Mengen unveränderter M methylverbindung enthält. Es wird mit der 80 fachen M heifsen Wassers ausgekocht, wobei letztere gröfstentheils zur bleibt. Die beim Erkalten des Filtrats krystallisirende Säure noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die Dimethylharns verlor bei 110° 1 Mol. Krystallwasser und zeigte sich ident mit der aus Dimethylalloxan bereiteten γ-Dimethylharns Beide schmelzen bei raschem Erhitzen erst bei 410° unter tot Zerstörung (früher war 370° angegeben). — *1,7-Dimethylharns* $C_7H_8N_4O_3$. 5 Thle. 33 proc. Methylaminlösung werden unter kühlung mit schwefliger Säure gesättigt, die Flüssigkeit mit selben Methylaminlösung neutralisirt und mit 3 Thln. gepulve Methylalloxan vier Stunden auf 80° erhitzt. Nach dem Abkü wird das Ganze mit 15 Thln. concentrirter Salzsäure versetzt unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wird bis zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine P starke Schwefelsäurereaction liefert, endlich im Vacuum bei h stens 60° abgedampft. Beim Auslaugen des Rückstandes kaltem Wasser bleibt ein Gemenge von Methyluramil und methyluramil zurück. Woher der Gehalt an ersterem stamm nicht entschieden. Das Gemenge wurde, wie oben beschri direct auf Pseudoharnsäure verarbeitet. Das Product ist ein menge von Dimethylpseudoharnsäure und Methylpseudoharns

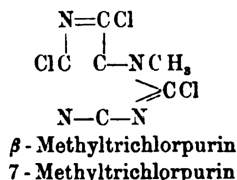
[1]) Vgl. vorstehendes Referat.

und diese wurden wiederum nicht getrennt, sondern direct durch Erhitzen mit 8 Thln. 20 proc. Salzsäure in die Harnsäure übergeführt. Dabei krystallisirt in der Hauptsache Dimethylharnsäure aus, beim Auskochen mit 120 Thln. Wasser bleibt etwas Monomethylverbindung zurück. Aus dem Filtrat krystallisirt die Dimethylharnsäure in mikroskopisch sehr dünnen, beiderseits zugespitzten, häufig sternförmig verwachsenen Prismen, welche zur weiteren Reinigung noch in das *Kaliumsalz*, $C_7H_7N_4O_3K_3H_2O$, übergeführt werden. Aus der heifsen Lösung von 10 g Säure in 52 ccm Normalkali und 50 ccm Wasser fällt das Salz beim Erkalten in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser und färbt sich bei 400° schwach gelblich, ohne zu schmelzen. Die aus diesem Salz bereitete reine Säure schmilzt gegen 39° unter Zersetzung und löst sich in etwa 130 Thln. siedenden Wassers völlig auf. Eine durch längeres Kochen mit zur Lösung unzureichenden Wassermengen hergestellte Lösung ergab einmal die Löslichkeit 1 : 105, ein anderes Mal 1 : 114. Aus heifsem Wasser krystallisiren die beschriebenen mikroskopischen Prismen oder auch Tafeln. Warmes Ammoniak nimmt die Säure leicht auf, bei genügender Concentration fällt beim Erkalten das Ammoniaksalz in feinen, biegsamen Nädelchen. Bei längerem Kochen der Lösung wird das Salz zersetzt. Das Barytsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in zweigartigen Formen. Die ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat eine farblose, gallertartige Fällung, die sich beim Kochen stark schwärzt, wenn überschüssiges Silbersalz vorhanden ist. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die beiden Methyltrichlorpurine [1]). — Die nähere Untersuchung der früher beschriebenen [2]) beiden Methyltrichlorpurine



und



α-Methyltrichlorpurin
9-Methyltrichlorpurin

β-Methyltrichlorpurin
7-Methyltrichlorpurin

bildet eine Vorstudie zur Synthese der natürlichen Xanthinkörper [3]). Sie betrifft das Verhalten beider Substanzen gegen Alkalien und das der zweiten gegen Ammoniak. — *Verhalten des 7-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.* Wurde 1 g der fein gepulverten Ver-

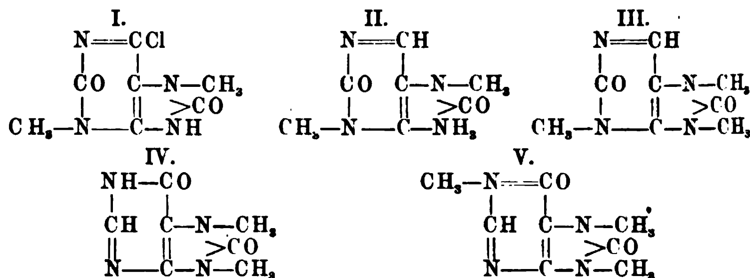
[1]) Ber. 30, 1846—1859. — [2]) JB. f. 1884, S. 509; Ber. 28, 2488. — [3]) Dieser JB., S. 1622.

bindung mit 10 ccm Normalkalilauge andauernd stark geschüt
so war sie nach drei Stunden völlig gelöst und beim Ansäuern
7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin vom Schmelzp. 268° krystallin
aus. Rascher wirkt Kalilauge bei 100°, doch ist das Pro
dann weniger rein. Ebenfalls sehr rasch wirkt alkoholisches K
welches bei niederer Temperatur das in Stellung 8 befindl
Chloratom durch Aethoxyl ersetzt, so dafs *7-Methyl-8-äth*
2,6-dichlorpurin entsteht. 2 g 7-Methyltrichlorpurin werden
300 ccm Alkohol gelöst, auf 3° abgekühlt und mit 100 ccm e
7 proc. Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol versetzt. Es
steht sofort ein Niederschlag; nach viertelstündigem Stehen
Eis wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und
Niederschlag einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Bei 100°
trocknet, zeigte er die Zusammensetzung $C_8H_8N_4OCl_2$. Die V
bindung schmilzt bei 185 bis 186° (corr.) ohne Zersetzung
läfst sich in kleiner Menge unzersetzt destilliren. Sie ist
heifsem Wasser schwer löslich; 1 g verlangt zur Lösung e
33 ccm heifsen Alkohols, 10 ccm heifsen Wassers und 5 ccm hei
Chloroforms. Beim Erkalten krystallisiren meist feine Nadeln.
kalten Alkalien unlöslich, wird sie beim Kochen mit solchen u
Umsetzung gelöst. Dafs die Aethoxygruppe in Stellung 8 st
erhellt aus dem Uebergang in das eben genannte 7-Methyl-8-o
2,6-dichlorpurin beim Erwärmen mit der 19 fachen Menge S
säure vom spec. Gew. 1,19. Das Product scheidet sich nach
Minuten langem Kochen beim Verdünnen mit Wasser in qua
tativer Ausbeute ab, besafs den Schmelzp. 265° und wurde du
Ueberführung in das *7,9-Dimethyl-8-oxy-dichlorpurin* und das
methyloxydiäthoxypurin identificirt. — Wirkt alkoholisches
bei höherer Temperatur auf das Methyläthoxydichlorpurin ein
tritt ein weiteres Chloratom aus und es entsteht das *7-Met*
6,8-diäthoxy-2-chlorpurin, welches besser aus 7-Methyltrichlorp
direct dargestellt wird, indem man 5 g desselben mit 50 ccm e
7 proc. alkoholischen Kalilauge 10 bis 15 Minuten auf 30 bis
erwärmt und tüchtig schüttelt. Man verdünnt dann mit Was
filtrirt das ungelöst bleibende Product ab und krystallisirt es
heifsem Alkohol, dann aus heifsem Essigester um. Es zeigt
100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$ und schm
bei 194 bis 195° (corr.). 1 g braucht zur Lösung etwa 40
siedenden Alkohol oder 8 ccm heifses Chloroform. In heif
Eisessig ist es noch leichter, in Benzol etwas schwerer löslich
in Chloroform. Aus Alkohol krystallisiren ziemlich dicke Prism
In heifsem Wasser ist die Substanz schwer löslich, gegen he

Alkalilauge ist sie beständiger, als die Monoäthoxyverbindung. Beim Erwärmen mit 24 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 tritt erst Lösung ein und dann scheidet sich *7-Methyloxyäthoxychlorpurin*, $C_8H_9N_4O_2Cl$, ab, welches nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wird oder in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen desselben gefällt wird. Es schmilzt bei 270 bis 271° ohne Zersetzung, ist in heifsem Wasser sehr schwer, leichter in heifsem Alkohol, noch leichter in heifsem Aceton löslich und krystallisirt in Nadeln. Die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch concentrirtes Alkali krystallinisch gefällt. — Das zweite Aethyl wird aus dem 7-Methyl-6,8-diäthoxy-2-chlorpurin bei der Behandlung mit concentrirtem Jodwasserstoff herausgenommen und gleichzeitig wird dabei das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Es entsteht also *7-Methyl-6,8-dioxypurin.* Die Diäthoxyverbindung löst sich in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,19 bei gewöhnlicher Temperatur und bald tritt Reaction unter Jodbildung ein. Man fügt Jodphosphonium zu und schüttelt bei 20 bis 25° etwa drei Stunden, verdampft, löst das zurückbleibende Jodhydrat in verdünntem heifsem Ammoniak, verdampft wieder, laugt den Rückstand mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mehrmals um. Man erhält hübsch ausgebildete, schräg abgeschnittene Säulen oder Platten der Zusammensetzung $C_6H_6N_4O_2$. Die Substanz beginnt gegen 400° sich zu bräunen, schmilzt bei raschem Erhitzen und sublimirt gleichzeitig theilweise. Sie verlangt zur Lösung etwa 80 Thle. siedendes Wasser, 50 Thle. kochenden Eisessig und 1500 Thle. heifsen Alkohol. In starker warmer Salzsäure löst sie sich leicht, beim Erkalten krystallisiren kleine Nadeln des Hydrochlorats. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 löst und oxydirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. In Ammoniak und Alkalien ist die Substanz leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung wird von Silbernitrat amorph gefällt. Das Barytsalz krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es sich ziemlich leicht löst, in glänzenden Nadeln. Im Gegensatz zum Xanthin und seinen Homologen liefert das 7-Methyl-6,8-dioxypurin beim Behandeln mit Chlor kein Alloxan, also auch keine Murexidreaction. — Der Beweis für die Structur des Körpers wurde durch die Methylirung erbracht, es entsteht dabei ein mit dem Caffeïn isomeres *Trimethyldioxypurin*, welches auch aus dem früher beschriebenen[1])

[1]) JB. f. 1884, S. 510; Ber. 38, 2487.

α-Dimethyldioxypurin durch Methylirung gewonnen wird. Das ebenfalls früher beschriebene β-Dimethyldioxypurin[1]) entsteht durch Reduction des aus 3,7-Dimethylharnsäure bereiteten Dimethyldioxychlorpurins, für welches aus der zuvor beschriebenen Theobrominsynthese Formel I. folgt, so dafs dem β-Dimethyldioxypurin und dem daraus gebildeten Trimethyldioxypurin die Formeln II. und III. zugehören. Die entsprechenden α-Verbindungen haben nun erwiesenermafsen ein Sauerstoffatom in Stellung 8, somit bleiben für sie nur die Formeln IV. und V.:



1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin, $C_8H_{10}N_4O_2$. — Die Methylirung des α-Dimethyldioxypurins geht in alkalischer Lösung bei 100° mit Jodmethyl glatt von statten. Die klare Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht und der Chloroformextract aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. In gleicher Weise (2 Mol. Normalkalilauge und 2 Mol. Jodmethyl) gelingt die Darstellung des Trimethyldioxypurins aus dem 7-Methyl-6-8-dioxypurin. Die Verbindung bildet Nadeln und ist dem Caffeïn ziemlich ähnlich, sie schmilzt bei 235 bis 236° (corr.), löst sich leicht in heifsem Chloroform und heifsem Wasser, weit schwerer in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gefällt. Das Aurochlorat krystallisirt beim Versetzen der Lösung der Base in der siebenfachen Menge 12 proc. Salzsäure mit concentrirter Goldchloridlösung in gelben Nadeln, löst sich in heifsem Wasser leicht auf und wird durch Salzsäure gefällt. Lufttrocken scheint es 2 Mol. Krystallwasser zu haben. Im Gegensatz zum Caffeïn liefert das 1-7-9-Trimethyl-6-8-dioxypurin nicht die Murexidprobe. — *3-7-9-Trimethyl-2-8-dioxypurin*, $C_8H_{10}N_4O_2$, wird nach der eben beschriebenen Methode aus β-Dioxydimethylpurin erhalten. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol, in welchem es sich wie in Wasser und in warmem Chloroform leicht löst, in schönen, häufig kugelförmig vereinigten Nadeln, welche gegen 240°

[1]) JB. f. 1884, S. 510; Ber. 38, 2487.

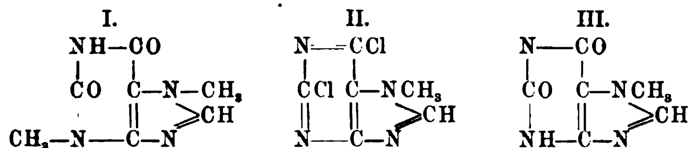
zu sintern beginnen und bei 254° (corr.) schmelzen. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gefällt. Das Aurochlorat, $C_7H_{10}N_4O_2 . HAuCl_4$, bildet gelbe Nadeln, welche sich in heifsem Wasser leicht lösen und im Gegensatz zum entsprechenden Salz des vorhergehend beschriebenen Isomeren beim Erkalten rasch auskrystallisiren. Es schmilzt bei raschem Erhitzen ungefähr bei 233 bis 235° (uncorr.) unter Zersetzung. Im Uebrigen unterscheidet sich die Base von der isomeren durch die gröfsere Löslichkeit in Wasser und den höheren Schmelzpunkt. Die Murexidprobe liefert sie nicht. — *Verhalten des 9-Methyltrichlorpurins gegen Alkalien.* Wässeriges Alkali wirkt in der Kälte nicht auf diese Verbindung ein, wohl aber in der Siedehitze. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge Normalkalilauge erfolgt in wenigen Minuten Lösung und beim Ansäuern fällt ein Gemenge verschiedener Körper als feines Krystallpulver aus, in welchem durch weitere Methylirung das *9-Methyl-8-äthoxy-1-6-dichlorpurin* nachgewiesen werden konnte. Letzteres entsteht glatter, wenn man 1 g des 9-Methyldichlorpurins in 300 ccm Alkohol löst, auf 5° abkühlt und 5 ccm einer 7 proc. alkoholischen Kalilauge zufügt. Bei Zimmertemperatur ist die Reaction nach einer halben Stunde unter Chlornatriumabscheidung beendigt. Man setzt 100 ccm Wasser zu, übersättigt schwach mit Essigsäure und verdampft den Alkohol im Vacuum. Die Aethoxyverbindung scheidet sich krystallinisch ab, sie wird in warmem Benzol gelöst und durch Petroläther in Nädelchen abgeschieden. Sie zeigt die Zusammensetzung $C_8H_8N_4OCl_2$, beginnt bei 148° weich zu werden und schmilzt bei 154° (corr.), löst sich in etwa $2^1/_2$ Thln. warmem Benzol, 20 Thln. heifsem Alkohol und 1850 Thln. siedendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entwickelte sich Chloräthyl und es schied sich *Methyloxydichlorpurin* als krystallinische Masse ab, welche den früher beobachteten Schmelzp. 284° (corr.) zeigte und durch Methylirung der alkalischen Lösung bei 100° in *7-9-Dimethyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin* übergeführt werden konnte. Wird das 9-Methyl-8-äthoxy-2-6-dichlorpurin mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht *9-Methyldiäthoxychlorpurin*, $C_{10}H_{13}N_4O_2Cl$, welches aus 9-Methyltrichlorpurin direct erhalten wird, wenn 1 g desselben in 25 ccm heifsem Alkohol gelöst und mit 0,5 g Kali in alkoholischer Lösung eine Viertelstunde am Rückflufskühler gekocht wird. Wenn dann in 40 ccm heifses Wasser gegossen wird, so fällt das Product beim Erkalten als Krystallbrei. Es wird aus heifsem Alkohol um-

krystallisirt, von dem es wie von Essigester zur Lösung 5 bis 6 T benöthigt; von kochendem Wasser sind 4000 Thle., von koch dem Benzol etwa 2 Thle. nothwendig. Die Verbindung schm bei 149 bis 150° (corr.). In kalter concentrirter Salzsäure sie sich leicht auf, beim Erwärmen fällt ein neues Product Schmelzp. 264° in feinen Nadeln. — *Aminoderivate des 7-Met trichlorpurins*[1]). — Sättigt man die heifse Lösung des 7-Met trichlorpurins in 25 Thln. Alkohol mit gasförmigem Ammoniak fällt nach kurzer Zeit eine Aminoverbindung als gelbes Kryst pulver aus, welcher Verfasser die Structur eines *7-Methyl-8-am 2-6-trichlorpurins* zuweist in der Voraussetzung, dafs das Am niak an der gleichen Stelle angreife, wie das Alkali. Rohproduct wird in 15 Thln. heifser 20 proc. Schwefelsäure ge die Flüssigkeit mit Thierkohle gekocht und mit Ammoniak tralisirt, wobei ein farbloses Pulver von der Zusammensetz $C_6H_5N_5Cl_2$ ausfällt. Das Methylaminodichlorpurin zersetzt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Aufblähen, wickelung von Salzsäure und Bildung glänzender Kohle. In hei Alkohol ist es schwer, noch schwerer in Wasser, Ammoniak Alkalien löslich. Mit Mineralsäuren bildet es gegen Wasser beständige Salze, welche aus den heifsen verdünnten Säure Nadeln krystallisiren. Bei der Reduction mit der zehnfa Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium Wasserbadtemperatur bildet sich das Jodhydrat des *7-Methy aminopurins*, welches beim Verdampfen krystallinisch zurückb und durch Ammoniak zersetzt wird. Die Base wird in salzsa Lösung mit Thierkohle behandelt, durch Ammoniak abgeschi und aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet d glänzende Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_7N_5$, we sich erst bei hoher Temperatur zersetzen. Sie lösen sich 104 Thln. heifsen Wassers und scheiden sich beim Erkalten wieder ab. In Alkali ist die Base unlöslich. Die wässerige sung reagirt neutral. Sie liefert nicht die Murexidreaction. Salze sind wasserbeständig. Hydrochlorat und Sulfat sind kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit schwerer das Ni welches sich aus der heifsen Lösung rasch in eigenthümlich wachsenen, knollenartigen Krystallen abscheidet. Das Auroch ist in heifser verdünnter Salzsäure leicht löslich und ersch beim Erkalten in grofsen, gelben Spiefsen oder kleinen, wetzs ähnlichen Krystallen; beim Kochen mit Wasser wird es u

[1]) Gemeinschaftlich mit Friedrich Jacoby bearbeitet.

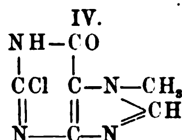
Abscheidung eines Oels zerlegt, durch Salzsäure aber wieder regenerirt. Das leichter lösliche Chloroplatinat krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln. — *7-Methyl-8-amino-2-6-dioxypurin*, $C_6H_7N_5O_2$. Wird das 7-Methylaminodichlorpurin mit der 40 fachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° geschüttelt, so tritt Lösung ein. Man erhitzt dann eine Stunde auf 130°, filtrirt das ausgeschiedene Hydrochlorat auf Glaswolle, wäscht mit Salzsäure, löst in warmer verdünnter Natronlauge und übersättigt mit Essigsäure. Die erst entstehende Gallerte wird durch kurzes Kochen in ein farbloses Krystallpulver verwandelt, welches bei hoher Temperatur verkohlt, ohne zu schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in warmer, verdünnter Schwefelsäure, welche beim Erkalten das Sulfat in feinen, biegsamen Nadeln krystallisiren läfst. Schwerer löslich ist das Chlorhydrat, das in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Von reinem Wasser werden beide Salze zerlegt. Warme Salpetersäure oxydirt rasch zu Alloxan, so dafs die Verbindung im Gegensatz zu den sauerstofffreien Derivaten die Murexidreaction liefert. In warmen, verdünnten Alkalien ist das Methylaminodioxypurin leicht löslich und bildet Salze mit 1 Aeq. Metall. Das Natriumsalz scheidet sich in der Kälte bei längerem Stehen einer concentrirten Lösung in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_6N_5O_2Na, 2H_2O$ haben und bei 115° ihr Krystallwasser verlieren. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch. Die concentrirte Lösung des Methylaminodioxypurins im Ammoniak scheidet beim Kochen Base ab, mit Silbernitrat liefert sie einen weifsen, amorphen Niederschlag. *Tf.*

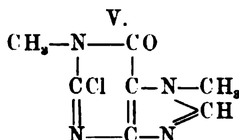
Emil Fischer. Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins[1]). — Die Synthese geht vom Theobromin (I.) aus, welches durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Abspaltung einer Methylgruppe in das sehr reactionsfähige 7-Methyl-2-6-dichlorpurin (II.) umgewandelt wird. Das letztere liefert mit Salzsäure erhitzt 7-Methylxanthin, identisch mit Heteroxanthin (III.):

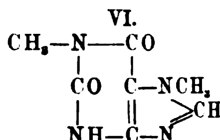


[1]) Ber. 30, 2400—2415.

Durch Alkali wird aus dem Methyldichlorpurin (II.) das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin (IV.) gebildet, das durch Methylirung in 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (V.) übergeht. Letzteres endlich liefert mit Salzsäure erhitzt 1-7-Dimethylxanthin (VI.), identisch mit Paraxanthin:





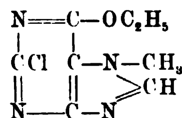


Die Richtigkeit der Formel (IV.) ergiebt sich aus der Reducirbarkeit der betreffenden Verbindung zu 7-Methyl-6-oxypurin, welches als ein Monomethylhypoxanthin aufgefafst werden mufs, da es bei weiterer Methylirung in das Krüger'sche Dimethylhypoxanthin übergeht. Auch die Ueberführbarkeit des 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins in ein Methylaminoxypurin, welches bei der Oxydation reichlich Guanidin liefert, endlich die analoge Ueberführbarkeit des 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurins in ein bei der Oxydation Methylguanidin lieferndes Dimethylaminooxypurin sind Beweise für die Richtigkeit der angeführten Formeln. — *7-Methyl-2-6-dichlorpurin*, $C_6H_4N_4Cl_2$ (Formel II.). 10 g Theobromin werden mit 100 g Phosphoroxychlorid drei Stunden unter Schütteln auf 140° erhitzt, dann das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt und unter Kühlung 150 ccm Wasser zugesetzt. Es krystallisirt Methyldichlorpurin neben alkalilöslichen Producten, welche mit verdünnter Natronlauge entfernt werden. Das Product wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 199 bis 200° (corr.), bildet feine, farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche von heifsem Wasser etwa 70, von siedendem Alkohol etwa 30 Thle. zur Lösung verlangen. In kaltem Alkali sind sie nicht löslicher als in Wasser. Beim Erhitzen mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid und 4 Thln. Phosphoroxychlorid auf 170° geht die Substanz in Methyltrichlorpurin [1]) vom Schmelzp. 155 bis 157° über, welches beim Kochen mit Salzsäure das bei ungefähr 268° schmelzende 7-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin [1]) liefert. — Zur Ueberführung in *Heteroxanthin* wird das 7-Methyl-2-6-dichlorpurin mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 120 bis 125° erhitzt und die gelbliche Lösung verdampft. Das zurückbleibende krystallisirte Hydrochlorat wird durch Abdampfen mit Ammoniak zersetzt und die Base aus heifsem Wasser unter

---

[1]) Ber. **28**, 2488.

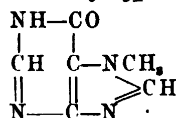
Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in das gut krystallisirende Natronsalz verwandelt und dieses wieder durch Essigsäure zersetzt. Die dann erhaltene Substanz zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem Heteroxanthin [1]) in der Zusammensetzung des Natronsalzes und dem Verhalten beim Erhitzen. Während Bondzynski und Gottlieb für ihr Heteroxanthin den Schmelzp. 341 bis 342° angeben, fand Verfasser, dafs sowohl dieses als das neue Präparat keinen constanten Schmelzpunkt zeigt. Die Löslichkeit in kochendem Wasser fand Verfasser 1:142, während Bondzynski und Gottlieb an einem nicht ganz reinen Präparat (Schmelzp. 310°) 1:109 gefunden hatten. Mit der Formulirung des Heteroxanthins als 7-Methylderivat steht die von Krüger und Salomon nachgewiesene Spaltung in Sarcosin im Einklang. Die von Bondzynski und Gottlieb beobachtete Bildung des Heteroxanthins aus Theobromin beim Durchgang durch den thierischen Organismus entspricht also dem Verlauf der beschriebenen Synthese, d. h. es wird in beiden Fällen das gleiche Methyl abgespalten. Da auch im Paraxanthin dieses Methyl fehlt, so hält es Verfasser für wahrscheinlich, dafs jenes dem Caffeïn der Genufsmittel in analoger Weise entstammt. — 7-Methyläthoxychlorpurin, $C_4H_9N_4ClO$, entsteht, wenn 1 g Methyl-2-6-dichlorpurin in 45 ccm Alkohol heifs gelöst, rasch durch Kühlung zur Krystallisation gebracht und mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur anderthalb Stunden lang geschüttelt wird. Die Krystallmasse wird dann abfiltrirt, durch Wasser vom Kochsalz getrennt und aus 100 Thln. heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisiren feine Nadeln vom Schmelzp. 240°, welche sich in etwa 800 Thln. kochenden Wassers lösen und in verdünnten Alkalien unlöslich sind. Bei längerem Kochen mit letzteren tritt Zersetzung ein und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr wird unter Abspaltung von Aethyl und Chlor Heteroxanthin gebildet. Die Stellung der Aethylgruppe in dem 7-Methyläthoxychlorpurin ist noch nicht sicher ermittelt, Verfasser hält aber folgende Formel



[1]) Krüger und Salomon, Zeitschr. physiol. Chem. 21, 169 und Bondzynski und Gottlieb, Ber. 28, 1113.

für wahrscheinlich. — *7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin*, $C_6H_5N_4$ entsteht, wenn 10 g Methyldichlorpurin in 100 ccm kochen Wassers suspendirt und mit 4 g Natriumhydroxyd, in w Wasser gelöst, geschüttelt wird. Die entstandene Lösung gekühlt und mit Essigsäure übersättigt, wobei 95 Proc. Theorie an Methyloxychlorpurin ausfallen. Dasselbe enthält noch eine chlorreichere Beimengung, von der es durch Ue führung in das Barytsalz befreit wird. 1 Thl. des Rohprodu wird in 40 Thln. heifsen Wassers suspendirt, mit einer Lö von 1 Thl. krystallisirtem Barythydrat in 10 Thln. Wasser kocht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryum in feinen Prismen fast vollständig aus und wird aus 45 T Wasser umkrystallisirt. Es zeigt annähernd die Zusammenset $(C_6H_4N_4OCl)_2Ba + 3H_2O$. Aus der mit Essigsäure übersätti heifsen Lösung des Salzes fällt beim Erkalten das Methyl chlorpurin in langen weifsen Nadeln und ist nach einmali Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein. Es beginnt bei sich gelb zu färben und wird bei weiterem Erhitzen im dunkler. Es löst sich in etwa 150 Thln. siedenden Wa und 250 Thln. kochenden Alkohols. Die Methylirung des pers mit Kalilauge und Jodmethyl führt neben einem nicht n untersuchten Product zu dem *1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorp* $C_7H_7N_4OCl$. 5 g reines Methyloxychlorpurin werden in 30 Normalkalilauge gelöst und mit 5 g Jodmethyl bei 80 bis 90 geschlossenen Rohr geschüttelt, wobei sich das Dimethylderivat in feinen Nadeln abzuscheiden beginnt. Nach drei Viertelstu läfst man erkalten und filtrirt. Ein zweites Product bleibt in Mutterlauge. Das rohe Dimethyloxychlorpurin wurde mit Wa und wenig Alkohol gewaschen und aus 50 Thln. heifsen Wa umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei raschem Erhitzen g 270° unter Gasentwickelung, löst sich in 50 Thln. siede Wassers, ist also leichter löslich als die Monomethylverbind Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. zweieinhalbstündigem Erhitzen der Lösung in 10 Thln. centrirter Salzsäure auf 125 bis 130° wird *1-7-Dimethylxan Paraxanthin*, $C_7H_8N_4O_2$ (Formel VI.), gebildet. Dasselbe b beim Verdampfen der Lösung zurück. Es wird in etwa 15 T heifsen Wassers und der nöthigen Menge Aetznatron gelöst durch Zusatz überschüssiger Natronlauge und Erkaltenlassen Natronsalz zur Krystallisation gebracht. Letzteres wird mit E säure zersetzt und das abgeschiedene Paraxanthin aus 25 T heifsen Wassers umkrystallisirt. Dasselbe wurde mit einem

Salomon[1]) aus Harn dargestellten Präparate direct verglichen und identisch befunden. Beide Proben schmelzen bei 298 bis 299°. [Kossel[2]) hat für sein Paraxanthin den Schmelzp. 284° angegeben.] Auch in der Art der Krystallisation aus wässeriger Lösung, dann in der Löslichkeit in heifsem Wasser (1:24) und in den Eigenschaften des in kalter Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes, das bei 10 bis 15° an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_7O_2N_4Na + 4H_2O$ zeigt, wurde völlige Uebereinstimmung constatirt. Durch Schütteln des Paraxanthins (0,5 g) mit Normalkalilauge (2,9 ccm) und Jodmethyl (0,4 g) im geschlossenen Rohr bei 100° wird das Paraxanthin in *Caffeïn* übergeführt, das sich aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit direct abscheidet. — *7-Methyl-6-oxypurin*, *7-Methylhypoxanthin*,

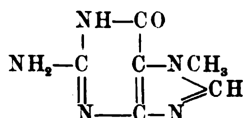


entsteht aus 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin durch Erwärmen mit der achtfachen Menge concentrirtester Jodwasserstoffsäure auf 60 bis 70° unter häufigem Schütteln und Zusatz von Jodphosphonium. Nach einer halben bis drei Viertelstunden wird die farblose Lösung verdampft und das zurückbleibende, krystallinische, leicht lösliche jodwasserstoffsaure Methyloxypurin durch Lösen in 20 Thln. Wasser, Entfärben mit Thierkohle, Versetzen mit 2 Thln. Bleicarbonat und längeres Kochen in die freie Base übergeführt, welche nach Entfernung geringer Mengen Blei durch Schwefelwasserstoff, Behandlung mit Thierkohle und Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als farblose krystallinische Masse zurückbleibt. Sie wurde in 120 Thln. siedenden Alkohols gelöst und krystallisirte aus der eingeengten Lösung in feinen Nadeln, welche bei 355° nicht ganz constant und unter Gasentwickelung schmelzen. In Wasser ist sie recht leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Das Nitrat scheidet sich aus warmer, salpetersaurer Lösung in grofsen, compacten Krystallen ab. Silbernitrat liefert mit der wässerigen Lösung einen weifsen Niederschlag, der sich in warmer, verdünnter Salpetersäure löst und beim Erkalten als feines Krystallpulver wieder erscheint. Das Chloroplatinat des Methylhypoxanthins ist in warmem, salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich und krystallisirt in rothen, compacten

---

[1]) JB. f. 1883, S. 1445; f. 1885, S. 659. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 302.

Krystallen. Das Aurochlorat ist schwerer löslich. Es krystal langsam in meist korallenförmigen Krystallaggregaten. Bei rasc Abkühlen bildet es zunächst kleine, büschelförmig verwach Nadeln, die sich aber leicht, besonders bei gelindem Erwär in ein körniges gelbes Pulver verwandeln. — Bei der Methyli in methylalkoholischer Lösung (2 g Base, 20 ccm Wasser, 20 Methylalkohol, 2 g Jodmethyl, 1 At. Natriummethylat) bei 70 80° geht das Methylxanthin in das Dimethylhypoxanthin welches von Krüger durch Methylirung des Hypoxanthins der gleichen Methode gewonnen worden ist. Aus der stark gedampften Reactionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten Jodnatriumverbindung des Dimethylhypoxanthins, $C_6H_8N_4O +$ $+ 3H_2O$, in Nadeln ab. — *7-Methyl-2-amino-6-oxyp 7-Methylguanin:*



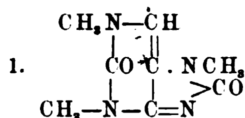
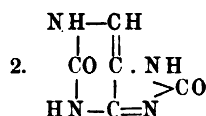
entsteht aus der 2-Chlorverbindung bei sechsstündigem Erh mit der zwölffachen Menge bei 5° gesättigten wässerigen Am niaks auf 150°. Die Reactionsmasse wird zur Trockne gebr der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, in verdün Natronlauge gelöst und die mit Essigsäure versetzte Flüssi auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, wobei der Niedersc krystallinisch wird. Zur weiteren Reinigung kann das Hydroch dienen, das aus heifser, verdünnter Salzsäure in Nadeln oder men krystallisirt. Die daraus regenerirte Base krystallisirt heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln und ist, im Exsiccato trocknet, wasserfrei. Rasch erhitzt, beginnt sie gegen 390° zu färben und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schme Sie löst sich in etwa 900 Thln. kochenden Wassers, in Al weit schwieriger. In heifser, verdünnter Salpetersäure löst die Base schwerer als in Salzsäure, das Nitrat krystallisi eisblumenartigen Aggregaten. Das Sulfat ist leicht löslich krystallisirt in feinen, biegsamen Nadeln, welche sich in Flüssigkeit spontan in eine derbe, aus mikroskopischen, gestreckten, häufig sechsseitigen Plättchen bestehende Kry masse verwandeln. Das Chloroplatinat fällt aus kalter Lösun feinen, gelben Nadeln, diese lösen sich beim Erwärmen, meist fällt dann rasch ein anderes, viel schwerer lösliches als gelbes Krystallpulver aus. Das Aurochlorat fällt in sehr fe gelben Nadeln, löst sich beim Erwärmen leicht und krysta

dann in langen, biegsamen, gelbrothen Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird die Base, allerdings nicht momentan, schon in der Kälte gelöst und durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus sehr concentrirter Natronlauge krystallisirt das Natronsalz in sehr feinen Nadeln. Warmes wässeriges Ammoniak löst die Base leichter als reines Wasser. Diese Lösung liefert mit Silbernitrat einen amorphen, farblosen Niederschlag. Aus der salpetersauren Lösung der Base fällt Silbernitrat ebenfalls einen amorphen Niederschlag, der aber aus warmer, verdünnter Salpetersäure in feinen Nädelchen krystallisirt. Bei der Oxydation der Base (1,5 g) mit 20 proc. Salzsäure (10 ccm) und Kaliumchlorat (1 g) unter Kühlung entsteht eine klare Lösung, welche im Vacuum bei 45 bis 50° eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdampft und die wässerige Lösung des Extracts nach Neutralisation mit Natronlauge durch Natriumpikrat gefällt. Der Niederschlag war *Guanidinpikrat* in einer Menge von 25 Proc. der Theorie. — *1-7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin*, *1-7-Dimethylguanin*, $C_7H_9N_5O$, entsteht aus 1-7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (1 g) durch sechsstündiges Erhitzen mit 50 ccm 18 proc., wässerigem Ammoniak auf 130 bis 135°. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Base enthält Krystallwasser, das aber schon im Vacuum über Schwefelsäure entweicht. Die wasserfreie Substanz schmilzt zwischen 343 und 345° (corr.) und entwickelt bei wenig höherer Temperatur lebhaft Gas. Das Nitrat scheidet sich aus der sehr concentrirten warmen Lösung beim Erkalten in kleinen, farblosen, meist plattenartigen Krystallen ab. Das Sulfat und Hydrochlorat krystallisiren in Nadeln oder Prismen. Das Chloroplatinat ist auch in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich (schwerer als das entsprechende Salz des 3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurins), und krystallisirt in hellgelben, feinen Nadeln. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Chloraurat krystallisirt in gelben Nadeln oder langen, schmalen Blättern. — Die Oxydation von 0,5 g der Base mit 30 ccm 20 proc. Salzsäure und 25 g Natriumchlorat lieferte *Methylguanidin*, welches als Pikrat, $C_8H_{10}N_6O_7$, analysirt wurde. Das letztere krystallisirte aus heifsem Wasser in langen, gelben Blättern vom Schmelzp. 200° (nach Brieger 192°). *Tf.*

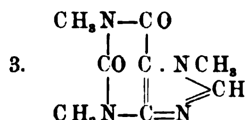
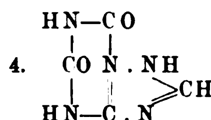
Emil Fischer. Ueber die Constitution des Caffeïns, Xanthins und verwandter Basen[1]). — Vor 14 Jahren hat Emil Fischer für das Caffeïn und Xanthin Formeln 1. und 2. aufgestellt[2]):

---

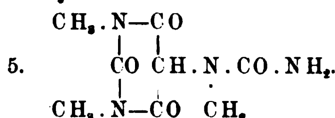
[1]) Ber. 30, 549—559. — [2]) Ann. Chem. 215, 313.

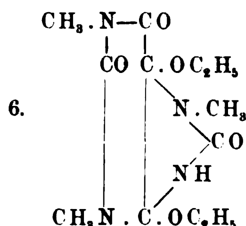
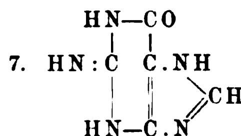
es hat sich aber aus seinen neuen Untersuchungen erwiesen, die von Medicus[1]) auf dem speculativen Wege aufgeste[l] Formeln 3. und 4. vorzuziehen sind:

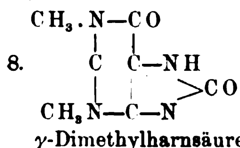
Den Beweis dafür liefern folgende Beobachtungen. Das Hydr[o]caffeïn entsteht leicht, ähnlich der Harnsäure, aus der entsprec[hen]den Pseudoharnsäure 5., welche synthetisch aus dem bi[s] unbekannten Trimethyluramil erhalten wird:

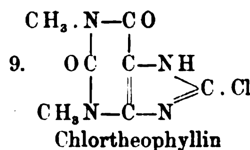


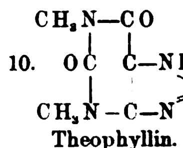
Wenn man die Methylirung des Hydrocaffeïns durch Schü[tteln] der wässerig-alkalischen Lösung mit Jodmethyl bewerkstellig[t,] entsteht Tetramethylharnsäure. Das Hydrocaffeïn läfst sich [auch] direct aus der Harnsäure durch Methylirung in wässerig-alkalis[cher] Lösung gewinnen. Das Diäthoxyhydroxycaffeïn erhält jetzt Formel 6. Für Guanin Formel 7.:

Für die Synthese des Theophyllins ergiebt sich jetzt Schem[a] 9., 10.:

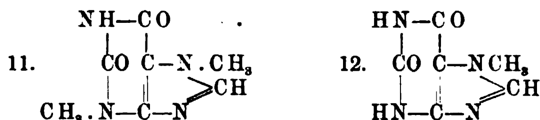

γ-Dimethylharnsäure


Chlortheophyllin

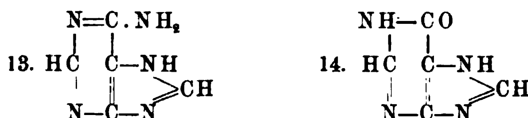

Theophyllin.

[1]) Ann. Chem. 175, 243.

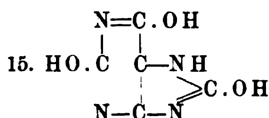
Fischer hat die Synthese des Theobromins aus der δ-Dimethylharnsäure ausgeführt und glaubt, daſs dieser Base die Formel 11. zukommt. Dem Heteroxanthin kommt die Formel 12. zu:



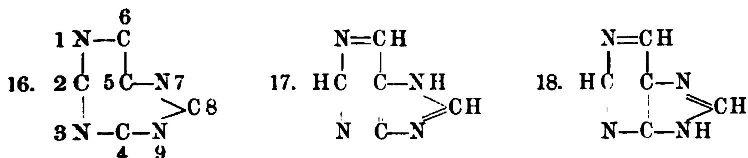
Dem Adenin, dessen Synthese Fischer ebenfalls gelungen ist, schreibt er Formel 13. zu. Da das Adenin durch salpetrige Säure in Hypoxanthin verwandelt wird, so ergiebt sich für letzteres die Formel 14.:



Alle diese Formeln können durch die tautomeren ersetzt werden, z. B. Harnsäure 15.:



Fischer wird in Zukunft bei den sauerstoffhaltigen Producten die Imidformel, dagegen bei den Basen vom Typus des Guanins die tautomeren Formeln mit einer NH_2-Gruppe benutzen. Alle Körper der Xanthin- und Hypoxanthinreihe, ebenso wie die Harnsäure leitet Fischer von einer Wasserstoffverbindung $C_5N_4H_4$ 17., 18. mit dem Kohlenstickstoffkern 16. ab, welche als *Purin* bezeichnet wird:



Darauf basirt Fischer die Nomenclatur, welche er in der Zukunft anzuwenden gedenkt. Hypoxanthin wird als Oxypurin, Harnsäure als Trioxypurin bezeichnet. Um die Stellung der Substituenten zu markiren, sind die neun Glieder des Purinkerns numerirt. Zum Schluſs weist Fischer darauf hin, daſs die Betrachtung der Um-

wandlungen der Purinkörper für die physiologische Chemie v
hoher Bedeutung ist. *Wr*

Emil Fischer u. O. Bromberg. Notiz über Caffeïdincarb
säure[1]). — Nach den Beobachtungen von Maly u. Andreasc
wird das Caffeïn durch kalte verdünnte Alkalien in Caffeïd
carbonsäure verwandelt, welche als Syrup erhalten wird.
5 Thln. Eisessig gelöst und mit dem vierfachen Volumen Ben
versetzt, scheidet sie sich, wahrscheinlich mit Essigsäure v
bunden, in schönen farblosen Nadeln ab, die bei 127 bis 1
schmelzen. Beim Erhitzen der Caffeïdincarbonsäure mit der sec
fachen Menge Phosphoroxychlorid entsteht das Caffeïn. *Wr*

H. Trillich und H. Göckel. Beiträge zur Kenntnifs
Kaffees und der Kaffeesurrogate[3]). — Das Resumé dieser a
führlichen Arbeit ist in Kürze: 1. Beim Siedepunkt des Lösun
mittels verlangt 1 Thl. Caffeïn 339,2 Thle. Aether, 19,2 T
Benzol, 6,4 Thle. Chloroform, 23,9 Thle. Essigäther zur Lösu
2. Caffeïn kann man bei 100° trocknen, es sublimirt erst bei 1
beim Eindampfen mit Wasser entstehen keine Verluste. 3. Du
Magnesiumoxyd und Ammoniak wird Caffeïn nicht veränd
während Calciumoxyd bedeutende Verluste bedingt. 4. Der Ka
bezw. die zu extrahirende Substanz mufs aufs Feinste zerrie
sein, zweckmäfsig ist Durchfeuchtung. 5. Die bei allen Metho
gewonnenen Extracte müssen noch aus heifsem Wasser umk
stallisirt werden; selbst diese Extracte sind noch mehr o
minder verunreinigt. 6. Statt in Papierpatronen zu extrahi
empfiehlt sich Ausschüttelung im Scheidetrichter oder Koc
am Rückflufskühler. 7. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeld
ist das sicherste Mittel zur genauen Ermittelung des Caff
gehaltes der Extracte. 8. Das von den Verfassern modific
Socolof'sche Verfahren giebt die besten und höchsten Ergebni
9. Die in der Literatur angegebenen Caffeïnzahlen sind m
falsch und gar nicht zutreffend ist die Forderung von Kornau
wonach ein Kaffee mindestens 1,9 Proc. Caffeïn enthalten mü
Das modificirte Socolof'sche Verfahren zur Bestimmung
Caffeïns ist folgendes: 10 g fein gemahlener, nicht getrockn
Kaffee werden in einem Scheidetrichter mit Glaswollfilter
Ammoniak befeuchtet, nach halbstündigem Stehen mit 200
Essigäther übergossen und unter öfterem Umschwenken zv

---

[1]) Ber. 30, 219—221. — [2]) JB. f. 1883, S. 1332. — [3]) Forschungs
über Lebensm. 4, 78—88; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1248.

Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren wäscht man dreimal mit je 50 ccm Essigäther nach, destillirt dann den Essigäther ab, kocht den Rückstand mit Magnesiamilch, filtrirt und verdampft schliefslich zur Trockne. Man löst dann mit Essigäther oder Chloroform das Caffeïn, filtrirt, dampft in einer gewogenen Schale ab und wägt das Caffeïn oder bestimmt seinen Stickstoff und berechnet daraus das Caffeïn. *Tr.*

James W. T. Knox und Albert B. Prescott. The caffein compound in Kola[1]). — Nach einer Zusammenstellung der bisher ausgeführten Untersuchungen der *Kola*frucht wird eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Coffeins mittelst Jodlösung beschrieben, die gute Resultate giebt. Untersuchungen mit dieser Methode ergaben in verschiedenen Proben einen Gesammtgehalt an freien und gebundenen Alkaloiden von 2,7 bis 3,664 für 100 Theile Trockensubstanz. Das *Kolanin*, welches bisher für ein Glycosid gehalten wurde, ist nach den Untersuchungen von Knox und Prescott ein Gemenge von gerbsaurem Coffeïn und wenig gerbsaurem Theobromin. *Ld.*

Karl Dieterich. Ueber die Werthbestimmung der Kolanufs und des Kolaextractes[2]). — Verfasser giebt einen sehr ausführlichen Bericht über die Bestandtheile der Kolanufs und die verschiedenen Methoden, die in der Literatur zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile angeführt sind. Auf Grund einer Reihe von Versuchen giebt Verfasser zur Bestimmung der Gesammtalkaloide, des Coffeïns und Theobromins in der Kolanufs eine Methode an, die normale Werthe liefert. Zu diesem Zwecke werden 10 g der fein geraspelten Droge, die mit etwas Wasser gleichmäfsig befeuchtet ist, mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) gemischt und im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform ausgezogen. Der Auszug wird annähernd zur Trockne gebracht, der Rückstand in sehr gelinder Wärme mit 20 ccm Normalsalzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, nachgewaschen und, nachdem sie stark ammoniakalisch gemacht ist, dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird dann vorsichtig abgedunstet und nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte die Menge des Gesammtalkaloides bestimmt. Zur Bestimmung des freien und gebundenen Coffeïns unter gleichzeitiger Bestimmung des Fettes werden 10 g der fein geraspelten trockenen Droge mit 10 g grobem gereinigtem Sandpulver zwei Stunden mit

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 63—90. — [2]) Pharm. Zeitg. 42, 647—650.

Chloroform extrahirt. Die Chloroformlösung wird verdunstet getrocknet und das Gesammtgewicht von Fett und freiem Cof bestimmt. Man kocht dann diese Mischung mit Wasser filtrirt die Lösung, wäscht nach, verdunstet die wässerige Lös nimmt das Rohcoffeïn mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filt verseift mit Ammoniak, schüttelt mit Chloroform aus, verdun den Chloroformauszug, trocknet den Rückstand bis zum constan Gewicht und berechnet den Gehalt an freiem Coffeïn. Die Me des freien Coffeïns von derjenigen des Gemenges von Fett Coffeïn abgezogen, giebt die Menge des vorhandenen Fettes. Menge des gebundenen Coffeïns erhält man, wenn man das f Coffeïn von dem Gesammtalkaloid abzieht. Zur Identificirung Kolanufs, besonders in Pulverform, empfiehlt Verfasser folge Reaction: 20 g Pulver werden mit 10 g Magnesia usta gemis mit verdünntem Spiritus befeuchtet und dann bei geringer Wä mit 100 g verdünntem Alkohol extrahirt, am besten du 12stündiges Stehen. Bringt man dann das Filtrat in ein we 10 cm breites Glas, so zeigt die Flüssigkeit eine blaugr Fluorescenz. Diese Reaction tritt nur bei ungeröstetem K pulver ein. *T*

G. L. Spencer. Notiz über Caffeïn[1]). — Verfasser z dafs Caffeïn nach vier- bis fünfmaligem Ausschütteln mit Chl form aus der etwas Schwefelsäure enthaltenden Lösung du Chloroform nicht vollständig entzogen wird und sich sowohl du die Murexidprobe, als auch durch das von Gomberg empfoh Wagner'sche Reagens noch nachweisen läfst. Es wird des siebenmaliges Ausschütteln empfohlen. Die nach verschiede Methoden ausgeführten Bestimmungen des Caffeïns in Thee leh dafs die sogenannte Gomberg'sche Methode zufriedenstelle Resultate giebt und der sogenannten gravimetrischen Meth vorzuziehen ist, die nicht einer so allgemeinen Anwendbar fähig ist als die Gomberg'sche. *T*

L. Graf. Ueber den Zusammenhang von Caffeïngehalt Qualität bei chinesischem Thee[2]). — Nach Kellner sollen Theesorten derselben Herkunft die feineren Marken mehr Ca enthalten als die geringeren. Die jungen Theeblätter geben besten Marken, mit fortschreitendem Wachsthum vermindert der Caffeïngehalt. Verfasser fand dies bei seinen Untersuchun

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 279—281. — [2]) Forschungsber. Lebensm. **4**, 88—89; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1248—1249.

bestätigt. Zur Caffeïnbestimmung im Thee werden 5 g fein gemahlener Thee viermal mit je 250 ccm Wasser ausgekocht. Nach jeder Kochung und Absitzenlassen wird heifs filtrirt mittelst einer besonderen, vom Verfasser beschriebenen Filtrirvorrichtung, alsdann wurden die wässerigen Extracte zur Entfernung des Tannins mit überschüssigem Bleiessig versetzt, die Fällung abfiltrirt und mit heifsem Wasser nachgewaschen. Die erkaltete, nochmals filtrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, entfernt durch Schwefelwasserstoff das Blei, dampft das Filtrat von Schwefelblei unter Zusatz von Natriumacetat auf 40 ccm ein und schüttelt dann viermal mit je 80 ccm Chloroform aus. Die Chloroformauszüge werden nach dem Filtriren von Chloroform befreit und der Rückstand schliefslich auf 98° gebracht. *Tr.*

C. C. Keller. Die Bestimmung des Caffeïns im Thee [1]). — In einem weithalsigen Scheidetrichter werden 6 g getrockneter Thee mit 120 g Chloroform übergossen und nach Zufügen von 6 ccm 10proc. Ammoniak eine halbe Stunde geschüttelt. Nach dem Klären läfst man genau 100 g (= 5 g Thee) in ein tarirtes Kölbchen ab, verdunstet das Chloroform, benetzt den Rückstand mit 3 bis 4 ccm absolutem Alkohol und kocht diesen rasch wieder weg unter Mithülfe eines Handgebläses, so dafs der Rückstand in drei bis vier Minuten trocken ist. Durch letztere Behandlung tritt eine gewisse Schichtung ein, indem das gelöste Chlorophyll sich an den Wandungen festsetzt und das Caffeïn sich in weifsen Krusten darüber abscheidet und der Lösung leichter zugänglich wird. Die Trennung erfolgt dann durch ein kochendes Gemisch von 7 Thln. Wasser und 3 Thln. Alkohol, worauf sich nach Zusatz von 20 ccm Wasser und Schütteln das Chlorophyll zusammenballt, abfiltrirt und mit 10 ccm Wasser nachgewaschen wird. Die filtrirte Caffeïnlösung wird eingedunstet und das Caffeïn gewogen. Es kann durch Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit Petroläther noch weiter gereinigt werden. Die Verfahren von Hilger und Fricke, Hager, Mulder-Waage und Georges gaben niedrigere Werthe als dieses Verfahren. Verfasser untersuchte ca. 50 Theesorten. Den gröfsten Caffeïngehalt zeigte ein Pecco, nämlich 4,24 Proc., den kleinsten, 1,78 Proc., ein Hijsanthee. Grüner Thee ist ärmer als schwarzer. *Bl.*

A. Hilger u. A. Juckenack. Zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee und Thee [2]) (Vorläufige Mittheilung). — 20 g Material

[1]) Ber. Pharm. 7, 105—112; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1134—1135. —
[2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 49—50; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 775.

werden fein gemahlen, mit 900 g Wasser einige Stunden a geweicht und unter Wasserersatz längere Zeit ausgekocht. N Abkühlen auf 60 bis 80° wird mit 75 g Liquor Aluminii ace und unter Rühren mit 1,9 g Natriumbicarbonat versetzt, wie fünf Minuten gekocht und nach Erkalten auf 1020 g verdü Es wird filtrirt, 750 g Filtrat (15 g Substanz) mit 10 g gefällt gepulvertem Aluminiumhydroxyd und etwas mit Wasser zu l zerschütteltem Filtrirpapier versetzt, eingedampft, ausgetrock und im Soxhlet mit Chlorkohlenstoff erschöpft. Es bleibt n Abdestilliren des Chlorkohlenstoffs ganz weifses Caffeïn zur das getrocknet und gewogen wird. Bei genauen Bestimmun wird der Stickstoff desselben nach Kjeldahl ermittelt und dar wasserfreies Caffeïn berechnet. Durch Titration erhält man 2 4 mg niedrigere Zahlen, als durch Wägung. Der angewan Chlorkohlenstoff mufs rein sein. Käuflicher wird mehrfach mit Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt, getrocknet fractionirt. *B*

A. Juckenack und A. Hilger. Ueber die Bestimmung Caffeïns im Kaffee und Thee[1]). — Vergleichende Untersuchun ergaben Uebereinstimmung der nach obigem Verfahren bei R kaffee gewonnenen Resultate mit den mittelst der Verfahren Trillich, sowie Forster erzielten. Hingegen geben diese V fahren bei gebranntem Kaffee zu hohe Zahlen. *B*

A. Forster und R. Riechelmann. Zur Bestimmung Caffeïns im Kaffee[2]). — Da die Verfasser nach dem Hilg schen Verfahren nie ein rein weifses Caffeïn erhielten, extrahi sie den Kaffeeabsud mit Chloroform und bestimmten den St stoff im Extract nach Kjeldahl. Nach zehnstündigem Extrah in einem eigenen, abgebildeten Apparat ist alles Caffeïn entzo Besondere Versuche erwiesen, dafs sonst kein stickstoffhalt Körper gelöst wird. In dem mit Chloroform erschöpften wässeri Absud befindet sich noch ein die Alkaloidreactionen geben die Murexidprobe jedoch nicht zeigender Körper, unlöslich Aether, Chloroform, Ligroin, den Verfasser als braunes Oel wannen. Er ist vielleicht identisch mit dem Caffearin von Pa dino. Zur Ausführung der Caffeïnbestimmung werden 20 g Ka viermal mit je 200 g Wasser ausgekocht, die Lösungen kalt 1 Liter ergänzt und filtrirt. 600 ccm des alkalisch gemac

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 145; Ref.: Chemikerzeit. 21, 17
[2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 129—131; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1259—

Filtrats werden mit Chloroform erschöpft, im Extract wird der Stickstoff ermittelt und daraus das Caffeïn berechnet. *Bl.*

E. Tassily. Sur quelques propriétés de la caféine [1]). — Das wasserhaltige *Caffeïn* verliert sein Krystallwasser noch nicht vollständig bei 150°, bei welcher Temperatur es sich schon zu verflüchtigen beginnt. Das wasserfreie Caffeïn verliert bei 110° nichts vom Gewichte, während das wasserhaltige 6,93 Proc. verliert. Das Caffeïn verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen auf dem Wasserbade. Kalk zersetzt das Caffeïn in wässeriger Lösung bei 100° unter Bildung von Ammoniak; Magnesia hat diese Wirkung nicht. Die Theilung des Caffeïns zwischen seine Lösungsmittel wird bei Gegenwart von Extractivstoffen abnorm. *Ld.*

E. Tassilly. Ueber die Bestimmung des Caffeïns im Kaffee [2]). — Verfasser kritisirt die vorhandenen Methoden. *Bl.*

E. Tassilly. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Caffeïns im Kaffee [3]). — Es wird ein wässeriger Auszug aus 10 g Kaffee hergestellt, was Verfasser eingehend beschreibt. Die Lösung wird zur Trocknifs gebracht, der Rückstand mit einigen Grammen verdünnter Schwefelsäure verrührt und mit kochendem Wasser erschöpft. Aus der schwach schwefelsauren Lösung kann das Caffeïn mittelst Chloroform extrahirt werden, entweder nach Eindampfen mit 20 g Quarzsand und 2 g Magnesia, oder direct aus der mit Ammoniak versetzten Lösung durch Ausschütteln. *Bl.*

G. L. Spencer. Analyse und Prüfung des Thees und seiner Fälschungen [4]). — Theïnbestimmung: 3 g gepulverter Thee werden in einem 300 ccm-Kolben mit 250 ccm Wasser unter Zusatz von Paraffin zur Vermeidung des Schäumens 30 Minuten gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 3 ccm Bleiessig versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtrirt. 50 ccm des Filtrats werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Theïn wird aus dem Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt, bei 75° getrocknet und gewogen. Gesammtstickstoff wird nach Kjeldahl, Albuminstickstoff nach Stutzer, Gerbstoff, Asche und Feuchtigkeit in gewöhnlicher Weise bestimmt. *Gesammtextractbestimmung*: 2 g werden siebenmal mit 50 ccm kochendem Wasser ausgezogen, der getrocknete Rückstand

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 596—599. — [2]) Daselbst, S. 761—766. — [3]) Daselbst, S. 766—768. — [4]) Rev. intern. falsific. 10, 15—17; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 438—439.

wird gewogen. Daneben wird der Extract, der sich bei ger halbstündigem Kochen bildet, gewogen. Verfasser bringt tab larisch eine Reihe so durchgeführter Theeanalysen. Prüfung Fälschung: Berlinerblau, Indigo, Graphit, Gyps werden in kannter Weise nachgewiesen. Zusatz von Catechu wird na Kochen des Extractes mit Bleioxyd im Filtrat mittelst Silb nitrat nachgewiesen, wobei Catechu einen gelben, sich bräunend flockigen Niederschlag liefert. Man kann auch nach Hager Eisenchlorid prüfen (grüner Niederschlag). Als Verfälschung finden sich ferner: Eisenvitriol, metallisches Eisen, Eisenoxy Sand, Ziegelpulver. Schon extrahirter Thee verräth sich du den geringen Extract bei halbstündigem Kochen und durch v zerrte Blätter. Fremde Blätter werden mikroskopisch erkan In einem Blattfragment wird auf Theïn mikrochemisch gepr indem mit etwas Wasser und Magnesia auf dem Uhrglas e gedampft und der Rückstand sublimirt wird. Das Sublimat m die charakteristischen Theïnkrystalle enthalten. Verdächt Blätter werden auf Mangan und Kali untersucht, welche ni fehlen dürfen. Fremde Blätter verrathen sich auch durch geringen Gehalt an löslicher Asche. Theerückstände verrat sich durch Staub und Blätterfragmente, die beim Kochen Wasser sichtbar werden. *Bl*

W. Fresenius und L. Grünhut. Ueber die Bestimmu des Caramelüberzuges mit Zucker gebrannten Kaffees, sowie ü die Untersuchung gebrannten Kaffees überhaupt[1]. — Verfas operiren unter Anwendung der Methoden von C. Neubau J. König und A. Hilger und präcisiren die Vorschriften in Be auf Quantität der Lösungsmittel und Zeitdauer der Einwirku Neben den direct ermittelten Zahlen für Caramel sind auch nach Abzug der bei den ohne Zuckerzusatz gerösteten Bohn ermittelten Extractionsstoffe gewonnenen Zahlen angegeben. beiden ersten Methoden liefern zu hohe, die dritte zu niedri die letzte mittlere Zahlen. Weiter behandeln die Verfasser Wass bestimmung und Extractbestimmung. Schlüsse auf Brennart u Qualität können aus der Bestimmung des Caffeïns und der äth löslichen Stoffe nicht gezogen werden. Auch darf nicht, Bischoff es thut, aus der Ermittelung der Extractivstoffe du 14tägiges Behandeln mit kaltem Wasser auf zu schwaches Rös der Bohnen geschlossen werden. *Bl*

L. Maupy. Bestimmung von Theobromin im Cacao und

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 225—233.

der Chokolade [1]. — Das zerstofsene Material (5 g Cacao oder mehr) wird durch Stehen mit Petroleumäther oder Ligroin durch einige Tage entfettet, auf einem Filter mit diesen Lösungsmitteln gewaschen und getrocknet. Das Pulver wird mit 2 g Wasser angerührt, in einem eigens construirten Apparat mit einem Gemenge von 15 g reinem Phenol und 85 g Chloroform extrahirt, der Rückstand noch zweimal mit 15 g Chloroform ausgezogen; die vereinigten Lösungen werden durch Destillation vom Chloroform befreit und die verbleibende Masse wird mit 40 g Aether versetzt, durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Das Theobromin allein bleibt ungelöst, Caffeïn, Farbstoffe etc. gehen in Lösung. Das Theobromin wird auf gewogenem Doppelfilter mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Chokolade wird 10 g verwendet und das entfettete Pulver statt mit 2 g Wasser mit 4 g 70proc. Alkohol verrieben, dann wie oben behandelt. Bei mehr als 50 Proc. Zuckergehalt der Chokolade mufs die Phenolmenge verringert, das Chloroform vermehrt werden. Auf 1 g Cacaogehalt nimmt man ca. 0,6 g Phenol. Gerösteten Cacao von Trinidad, Caracas, Para, Granada, Martinique lieferten 1,44, 1,38, 1,28, 1,60, 1,52 Proc. Theobromin. Eine Handelschokolade mit 60 Proc. Zucker ergab 0,54 Proc. *Bl.*

H. Weefers Bettink und J. van Eijk. Untersuchung von Cacaopräparaten [2]. — Die Theobrominbestimmung wird ausgeführt, indem die aus 10 g Cacao durch Kochen mit 150 ccm 5 proc. Schwefelsäure erhaltene, filtrirte Flüssigkeit mit Phosphormolybdänsäure gefällt und nach 24 Stunden filtrirt wird. Der feuchte Filterinhalt wird mit Barytwasser übergossen und die filtrirte Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahirt. Der Extract nach Verdunsten des Chloroforms wird in Ammoniak gelöst, mit bekannten Mengen Silbernitrat versetzt und zur Verjagung des Ammoniaks gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Theobrominsilber aus, worauf im Filtrat das unverbrauchte Silber titrirt wird. 1 Thl. gebundenes Silber = 1,66 Thle. Theobromin. *Bl.*

Emil Fischer und Fritz Frank. Neuer Abbau des Theobromins [3]. — Während durch Salzsäure und Kaliumchlorat das Theobromin analog dem Caffeïn zersetzt wird, ist das Verhalten

[1] J. Pharm. Chem. [6] 5, 329—332; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1077—1078. — [2] Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 277—281; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 916—917. — [3] Ber. 30, 2604—2618.

beider Körper gegen Chor bei Ausschlufs von Wasser ein verschiedenes. Während Caffeïn z. B. in Chloroformlösung Chlor fast ausschliefslich in Chlorcaffeïn verwandelt wird, ent aus Theobromin ein chlorreiches, gut krystallisirendes, seh setzliches Product, dessen Zusammensetzung noch nicht festge ist. Dasselbe wird von Wasser in eine neue Säure, Theobr säure, $C_7H_8N_4O_5$, verwandelt, welche aus Caffeïn nicht gew werden konnte. Ebenso wenig gelang es, aus der Theobromur Mesoxalsäure abzuspalten und sie so als Derivat der letzter erkennen, dagegen verliert sie sehr leicht beim Kochen mit W Kohlensäure und liefert methylparabansauren Methylharnstoff der Gleichung: $C_7H_8N_4O_5 + H_2O = C_6H_{10}N_4O_4 + CO_2$. I Verhalten deutet für die Theobromursäure auf folgende Fo

```
        NH—COOH
        |
        CO   CO—N—CH₃,
        |    |     >CO
   CH₃N————C====N
```

welche jedoch mit allem Vorbehalt aufgestellt wird. Durch wasserstoffsäure wird der Theobromursäure ein Sauerstof entzogen und das gut krystallisirende Anhydrid einer $C_7H_{10}N_4O_5$, welche Hydrotheobromursäure genannt wird, geb Letztere wird von Basen gespalten in Kohlensäure, Methy und eine neue, schön krystallisirende Verbindung, die Theur $C_5H_7N_3O_4$. — Von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoff wird die Theobromursäure zersetzt unter Bildung von Carb dimethylharnstoff, CH_3–NH–CO–NH–CO–NH–CO–NH–CH_3, einer nicht näher untersuchten Säure. Die Entstehung Körpers der angegebenen Form aus Theobromin läfst sich in einfacher Weise deuten. Trotzdem halten Verfasser di für richtig, weil einerseits bei der Zersetzung mit concent Säuren wohl eine secundäre Verkuppelung der beiden methylharnstoffreste der Theobromursäure stattfinden kann weil andererseits der Carbonyldimethylharnstoff mit salpe Säure eine Nitrosoverbindung liefert, die beim Kochen mit W in Kohlensäure, Methylamin, Monomethylcyanursäure und in Körper der Formel $C_3H_7N_3O_2$, wahrscheinlich Methylbiuret, –NH–CO–NH–CO–NH_2, übergeführt wird. — *Einwirkun Chlor auf Theobromin.* Die Base wird in der 25 fachen Chloroform suspendirt und unter Kochen am Rückflufskühl starker Chlorstrom eingeleitet, bis nach mehreren Stunden Chlor mehr absorbirt wird. Die klare gelbe Lösung bleib

Feuchtigkeit geschützt, 24 Stunden stehen, wobei das Product sich meist in harten Krystallen abscheidet. Dieselben zerfallen schon an trockener Luft in kurzer Zeit zu einem weifsen Pulver und lassen sich nur in hermetisch schliefsenden Gefäfsen aufbewahren. Die Analysen ergaben sehr schwankende Werthe. — *Theobromursäure*, $C_7H_8N_4O_5$, bildet sich aus der Chlorverbindung, wenn sie, sei sie frisch bereitet oder auf Thon getrocknet, mit der doppelten Menge kalten Wassers übergossen wird, unter ziemlich lebhafter Reaction, welche durch Kühlen gemäfsigt werden mufs. Das Product ist schon sehr rein und kann durch Lösen in 80 Thln. Wasser von 30° und starkes Kühlen umkrystallisirt werden. Die Theobromursäure schmilzt gegen 181° (corr.) unter lebhafter Gasentwickelung; sie bildet kleine farblose Nadeln oder Prismen, ist in Chloroform und Aether schwer, in kochendem Alkohol leichter löslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und wird beim Kochen bald zerstört. Die Substanz giebt keine Murexidreaction und reducirt nicht die ammoniakalische Silberlösung. — *Ester der Theobromursäure* entstehen aus der freien Säure durch Kochen mit schwacher alkoholischer Salzsäure und bequemer durch Einwirkung von Alkohol auf das Chlorirungsproduct des Theobromins. Zur Darstellung des *Aethylesters*, $C_9H_{12}N_4O_5$, wird die Theobrominverbindung in 5 Thln. stark gekühlten Aethylalkohols eingetragen, zur Lösung umgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden erwärmt, wobei der Ester auskrystallisirt. Er wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet ziemlich compacte Krystalle vom Schmelzp. 212° (corr.), welche sich in 310 Thln. Alkohol von 16° und in 20 bis 22 Thln. kochenden Alkohols auflösen. In 10 Thln. concentrirter Salzsäure löst sich der Ester leicht unter theilweiser Verseifung. — Der *Methylester*, $C_8H_{10}N_4O_5$, in analoger Weise dargestellt, krystallisirt noch schöner, als der Aethylester, schmilzt bei 199 bis 200° (corr.), löst sich in 95 Thln. Methylalkohol von 14° und in 20 Thln. siedendem Methylalkohol. — *Methylparabansaurer Methylharnstoff*, $C_6H_{10}N_4O_4$. Gepulverte Theobrominsäure löst sich in 5 Thln. 70 bis 80° warmem Wasser rasch unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hinterläfst die Lösung beim Verdampfen unter vermindertem Druck fast nur methylparabansauren Methylharnstoff, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Verbindung schmilzt bei 127 bis 128° (corr.) und zersetzt sich gegen 195°. Sie reagirt sauer, löst sich in der gleichen Menge warmen Wassers und ungefähr in der sechsfachen Menge kochenden Alkohols, schwerer in Aceton und Aether. Beim Erwärmen mit

überschüssigem Barythydrat in wässeriger Lösung bildet sich Baryumoxalat neben Methylharnstoff vom Schmelzp. 102°. Beim längeren Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin scheidet sich Oxalylphenylhydrazin ab. Beim Versetzen der concentrirten Lösung des methylparabansauren Methylharnstoffs mit der berechneten Menge Salzsäure krystallisirt Methylparabansäure, welche auch erhalten wird, wenn man aus der eiskalten Lösung durch gasförmige salpetrige Säure den Nitrosomethylharnstoff (Schmelzp. 124°) abscheidet und die Mutterlauge verdampft. — Der methylparabansaure Methylharnstoff kann direct aus den Componenten erhalten werden und entsteht auch bei 24stündigem Erhitzen von 1 Mol. Aethyloxalat und 2 Mol. Methylharnstoff im geschlossenen Gefäfs auf 100°. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Eigenschaften jenes Salzes zeigen. — *Hydrotheobromursäure*, $C_7H_8N_4O_4$, entsteht aus Theobromursäure oder deren Ester bei Behandlung mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Jodphosphonium auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung. Man giefst in das dreifache Volumen Wasser und krystallisirt nach 12stündigem Stehen das ausgeschiedene Anhydrid der Hydrotheobromursäure unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem Wasser um. Es bildet lange Nadeln, schmilzt gegen 264° (corr.) unter lebhafter Gasentwickelung und Bräunung, löst sich in etwa 60 Thln. siedendem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol. Kalte verdünnte Alkalien oder warmes Ammoniak lösen unter Bildung von hydrotheobromursauren Salzen. Die freie Hydrotheobromursäure, $C_7H_{10}N_4O_5$, H_2O, wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure als dicker Krystallbrei gefällt und krystallisirt aus heifsem Wasser in langen verfilzten Nadeln, welche ihr Krystallwasser langsam im Vacuumexsiccator, rasch bei 100° verlieren. Die trockene Säure zersetzt sich gegen 231° (corr.), löst sich in ungefähr 20 Thln. kochendem, sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol oder Aceton. Von verdünntem Ammoniak wird die Säure sofort gelöst und diese Lösung reducirt Silbersalze nicht. Durch mehrstündiges Kochen mit 20proc. Salzsäure wird die Säure wieder ins Anhydrid verwandelt. Durch Kochen mit 40 Thln. 5proc. alkoholischer Salzsäure wird sie rasch gelöst und bald beginnt Abscheidung des *Hydrotheobromursäureäthylesters*, $C_9H_{14}N_4O_5$, in feinen verfilzten Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie schmelzen bei 206 bis 207° (corr.), lösen sich in etwa 70 Thln. siedendem Alkohol, schwerer in Wasser. Die leichte Bildung des Esters

spricht für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Hydrotheobromursäure. — *Spaltung der Hydrotheobromursäure durch Baryt.* Zur Gewinnung der Thëursäure, welche durch weitere Einwirkung von Baryt zerstört wird, darf nicht zu viel Baryt angewendet werden. 2 g Säure werden in 40 g Wasser gelöst und mit etwas mehr als $1^1/_2$ Mol. Barythydrat eine halbe Stunde gekocht, wobei sich Baryumcarbonat abscheidet und Methylamin entweicht. Das heifse Filtrat wird mit Schwefelsäure gefällt, die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum bei 50° verdampft und der Rückstand aus heifser, sehr verdünnter Schwefelsäure, dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 54 bis 60 Proc. der Theorie. Die lufttrockene Thëursäure, $C_5H_7N_3O_4$, verliert bei 120° nicht an Gewicht. Sie krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen und schmilzt unter lebhafter Zersetzung gegen 254° (corr.), ist in heifsem Wasser recht leicht, weniger in kaltem, dann successive schwerer löslich in Alkohol, Aceton und Aether, unlöslich in Ligroin. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme stark reducirt. Von verdünnten kalten Alkalien wird die Thëursäure leicht aufgenommen, durch Kochen mit überschüssigem Alkali aber zersetzt. — *Spaltung des Theobromursäureesters durch Salzsäure.* 10 g Ester werden mit 150 g bei — 10° gesättigter wässeriger Salzsäure durch Umschütteln in Lösung gebracht, die Lösung nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und stark gekühlt. Dabei scheidet sich vorwiegend Theobromursäure in Blättern ab. Das Filtrat wird im Vacuum bei 50° verdampft. Der Rückstand löst sich in wenig heifsem Wasser unter Gasentwickelung und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, und bei längerem Stehen scheiden sich etwa 5 g eines körnigen Krystallpulvers ab, welches, viermal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des *Carbonyldimethylharnstoffs*, $C_5H_{10}N_4O_3$, zeigt. Die Verbindung schmilzt bei 199 bis 200° (corr.) ohne Zersetzung, löst sich bei 100° in etwa 20, bei Zimmertemperatur in etwa 80 Thln. Wasser, viel schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol. In verdünntem kaltem Alkali löst sie sich leicht und wird durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit starkem Alkali tritt Zersetzung ein. Warme Salpetersäure zerstört die Substanz völlig. Die warme wässerige Lösung wird von Mercurinitrat nicht gefällt, und die alkalische Lösung liefert mit Kupfervitriol nicht eine blaue Lösung. Beides unterscheidet den Carbonyldimethylharnstoff von dem nicht

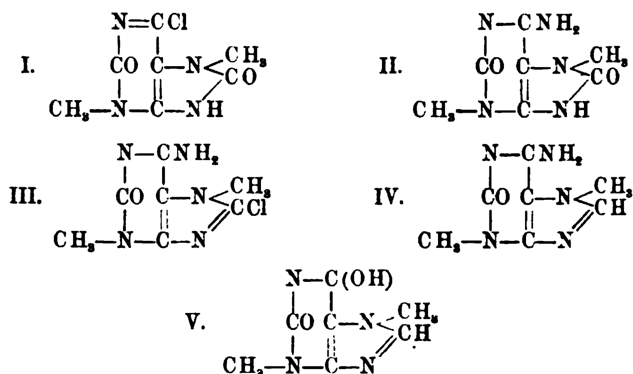
methylirten Carbonyldiharnstoff, welcher mit Mercurinitrat einen krystallinischen Niederschlag, mit alkalischer Kupferlösung eine stark blaue, bei wenig Kupferlösung ins Röthlichviolette spielende Färbung liefert. — *Synthese des Carbonyldimethylharnstoffs.* Phosgen wird mit der für 2 Mol. berechneten Menge Methylharnstoff im geschlossenen Rohr gemischt und nach 12stündigem Stehen die porcellanartig erstarrte Masse fünf Stunden auf 100° erhitzt, wobei sehr starker Druck auftritt. Die farblose dickbreiige Masse wird in heifsem Wasser gelöst, eingeengt, nach 12stündigem Stehen das abgeschiedene Pulver filtrirt und in Natronlauge gelöst, das alkalische Filtrat wieder mit Säuren gefällt und der Niederschlag vier- bis fünfmal aus heifsem Wasser krystallisirt. Er ist dann reiner Carbonyldimethylharnstoff. Die Ausbeute beträgt etwa 20 Proc. der Theorie. — *Nitrosocarbonyldimethylharnstoff*, $C_5H_9N_4O_3 . NO$, entsteht, wenn 1 Thl. Carbonyldimethylharnstoff in 100 Thln. Wasser heifs gelöst, auf 10 bis 15° gekühlt, mit 2 g concentrirter Schwefelsäure und 1 g Natriumnitrit versetzt wird. Nach etwa zwei Stunden wird der allmählich abgeschiedene, schwach gelbe dickflockige Niederschlag mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Er schmilzt gegen 120° unter lebhafter Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol recht wenig, in Aether etwas leichter löslich und wird beim Erhitzen mit Wasser rasch zerstört. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine. — *Methylcyanursäure*, $C_4H_5N_3O_3 + 4 H_2O$, entsteht beim Erwärmen der eben beschriebenen Nitrosoverbindung mit der zehnfachen Menge Wasser unter lebhafter Gasentwickelung und bleibt neben Methylbiuret zurück, wenn die entstandene Lösung bei 50° im Vacuum verdampft wird. Bequemer und in besserer Ausbeute entsteht die Verbindung aus Carbonyldimethylharnstoff beim 10 Minuten langen Kochen mit der zehnfachen Menge 20proc. Natronlauge. Es entweicht Methylamin und aus der gekühlten Lösung scheidet sich die Methylcyanursäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein ist. Sie krystallisirt in farblosen, dünnen, meist dicht verwachsenen Blättchen, welche ihr Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure theilweise, rasch und vollständig bei 100° abgeben. Die trockene Säure schmilzt bei 296 bis 297° (corr.), sublimirt ziemlich leicht, der Dampf riecht stechend. Sie löst sich in 7 bis 8 Thln. siedenden Wassers und reagirt stark sauer. Aus Alkohol und Aceton läfst sie sich ebenfalls umkrystallisiren. Die möglichst neutrale, ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit einer Lösung von

Kupfersulfat-Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein rothvioletes, krystallinisches Kupfersalz, welches beim Kochen mit Wasser grünblau wird. Die Methylcyanursäure stimmt also darin mit dem Di- und Trimethylderivat überein. Durch Methylirung der Methylcyanursäure mit Jodmethyl bei 100° in alkalisch-wässeriger Lösung wird der bekannte Cyanursäuretrimethylester vom Schmelzp. 175 bis 176° erhalten, welcher nach der gleichen Methylirungsmethode bequemer als unter Verwendung des Silbersalzes auch aus Cyanursäure selbst dargestellt werden kann. — *Methylbiuret*, $C_3H_7N_3O_2$, wird aus dem Reactionsproduct der Einwirkung von Wasser auf Nitrosocarbonyldimethylharnstoff (siehe oben unter Methylcyanursäure) gewonnen durch Lösen in wenig heifsem Wasser, Auskrystallisirenlassen der Methylcyanursäure, Ueberführung des gelösten Restes derselben ins Barytsalz durch Baryumcarbonat, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Aus der stark eingeengten alkoholischen Lösung scheidet es sich bei guter Kühlung als Krystallpulver ab, welches bei 165 bis 166° (corr.) schmilzt, in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich ist und bei langsamer Krystallisation in farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Formen erscheint. Auch aus heifsem Alkohol, in dem es leicht, und aus heifsem Essigester, in dem es schwer löslich ist, kann es krystallisirt werden. Die wässerig alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersalz eine ins Röthlichviolette spielende Blaufärbung. Aus der kalten 5 proc. Lösung in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt auf Zusatz von Natriumnitrit das Nitrosomethylbiuret als fast farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spiefse, welche bei 135° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen. Sie liefern die Liebermann'sche Farbenreaction und unterscheiden sich vom Nitrosomethylharnstoff durch den höheren Schmelzpunkt und gröfsere Löslichkeit in Alkohol. — Das Methylbiuret mit dem Biuret selbst in Beziehung zu bringen, ist bisher nicht gelungen, die Existenz der Nitrosoverbindung läfst aber die gewählte Formulirung richtig erscheinen. *Tf.*

Emil Fischer. Synthese des Theobromins [1]). — Die Base (V.) wurde aus dem früher beschriebenen *Dimethyldioxychlorpurin* [2]) (I.) gewonnen, indem dasselbe durch Ammoniak in die entsprechende Aminoverbindung (II.) verwandelt, in dieser durch Phosphoroxychlorid das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt, das so entstehende 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlor-

[1]) Ber. 30, 1839—1846. — [2]) Ber. 28, 2486.

purin (III.) reducirt und endlich in dem 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin (IV.) die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wurde. Die Synthese wird durch folgende Formeln beschrieben:



Durch diese Untersuchung ist gleichzeitig das Material für die Feststellung der Structur des Theobromins gegeben. Die beiden Aminokörper liefern nämlich bei der Oxydation kein *Methylguanidin* und unterscheiden sich dadurch von den Isomeren, welche dem Paraxanthin entsprechen. Die neue Formel des Theobromins hat sich mit zahlreichen anderen Erfahrungen des Verfassers auf diesem Gebiete im Einklang gezeigt. — Zur Darstellung des *3-7-Dimethyl-6-amino-2-8-dioxypurins* werden 7 Thle. des rohen Dimethyldioxypurins, wie es sich aus der Lösung der 3-7-Dimethylharnsäure in Phosphoroxychlorid beim Erkalten ausscheidet, nach Waschen mit Aether und Trocknen bei 100°, mit 50 Thln. bei 0° gesättigten wässerigen Ammoniaks drei Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten erscheinen Krystalle, das Ganze wird abgedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, wobei die Base als graugrünliche Masse zurückbleibt in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. des Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die Lösung in heifser verdünnter Salzsäure mit Thierkohle gekocht und durch Natriumacetat die Base als krystallinisches, fast farbloses Pulver ausgefällt. Zur Entfernung beigemengter Chlorkörper wurde in der vierfachen Menge Jodwasserstoff unter Zusatz von Jodphosphonium heifs gelöst, der Jodwasserstoff verdampft und das Jodhydrat wieder mit Natriumacetat zersetzt; schliefslich wurde die Behandlung mit Salzsäure und Natriumacetat wiederholt und die abgeschiedene Base mit heifsem Wasser gewaschen. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu

schmelzen, ist selbst in heifsem Wasser nahezu unlöslich, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, unlöslich in Chloroform. Mit Mineralsäuren bildet sie beständige Salze, von denen das Hydrochlorat, das schwerer lösliche Aurochlorat und das leicht lösliche Sulfat krystallisirt erhalten wurden. Letzteres krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen. Von warmer verdünnter Salpetersäure wird die Base unter starker Gasentwickelung rasch zerstört. Das Natronsalz wird aus wässeriger Lösung durch überschüssiges Natron in Nädelchen gefällt. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen Base ab. — Zur Ueberführung in *3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin* wird das einmal mit Salzsäure und Natriumacetat behandelte, bei 120° getrocknete Dimethylaminodioxypurin mit der zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr vier Stunden bei 70° geschüttelt, wobei schliefslich eine braune Lösung entsteht, aus der beim Erkalten das Hydrochlorat der Chlorbase krystallisirt. Die Mutterlauge wird durch Destillation im Vacuum vom Phosphoroxychlorid befreit und die rückständige zähe, dunkle Masse unter Kühlung mit Wasser übergossen. In der allmählich entstehenden sauren Lösung wird der gröfste Theil der Säure mit Natronlauge neutralisirt, worauf weitere Mengen Hydrochlorat als gelbe Krystallmasse ausfallen. Nach dem Eindampfen wird noch eine dritte Krystallisation erhalten. Das Hydrochlorat wird in 20 Thln. heifsem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, worauf das Dimethylaminooxychlorpurin auskrystallisirt. Seine Menge beträgt nach dem Erkalten 70 Proc. des Ausgangsmaterials. Es wird aus 90 Thln. siedenden Wassers unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und bildet dann lange Nadeln, welche lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_8N_5OCl + 3H_2O$ zeigen und bei 105° 3 Mol. Wasser verlieren. Die trockene Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser, Alkalien und Ammoniak sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform; leichter in siedendem Alkohol und noch leichter in heifsem Wasser. Das Hydrochlorat ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, noch schwerer in verdünnter Salzsäure. Das Nitrat scheidet sich ebenfalls aus der heifsen Lösung beim Erkalten zum gröfsten Theil in Krystallen ab. Das Sulfat krystallisirt nur aus concentrirter Lösung. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer verdünnter Salzsäure in rothgelben, baumartigen Aggregaten. — Die Reduction der Chlorbase zum *3-7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin* wird durch Uebergiefsen mit der vierfachen

Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von überschüssigem Jodphosphonium und Schütteln eingeleitet, wobei sich das Hydrojodat des Productes abscheidet, so dafs das Ganze einen dicken, durch Jod gefärbten Krystallbrei bildet; bei fortgesetztem Schütteln verschwindet die braune Farbe innerhalb einer halben bis einer Stunde. Man fügt Wasser zu, bis in der Wärme Lösung eintritt und verdampft auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in wenig heifsem Wasser und übersättigt mit Natronlauge. In der Kälte scheidet sich die Base langsam in kleinen, sternförmig verwachsenen Nadeln aus, in einer Ausbeute von 85 Proc. der Theorie. Sie wird aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_9N_5O + 3H_2O$ und verliert ihr Krystallwasser bei 105°. Das Dimethylaminooxypurin bleibt bis 340° fast unverändert, färbt sich dann langsam braun, schmilzt aber auch bei 380° nicht zusammen. Es löst sich in etwa 2 Thln. siedendem, schwer in eiskaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral. In heifsem Alkohol und in Chloroform ist die Base schwer löslich. Sie bildet gut krystallisirende Salze. Das Hydrochlorat und Nitrat zeigen ähnliche Löslichkeit und krystallisiren aus concentrirter, warmer Lösung beim Erkalten. Das Sulfat ist in Wasser besonders leicht löslich. Das Chloroplatinat ist leichter löslich als das Chloraurat, ersteres krystallisirt in rothgelben Prismen oder Tafeln, letzteres in gelben Nadeln. Mit Jodwismuth-Jodkalium liefert die Base sofort einen rothen, körnigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich auch in heifsem Wasser schwer löst und daraus in rothen Kryställchen ausfällt. — Zur *Umwandlung des Dimethylaminooxypurins in Theobromin* werden 1,5 g in 10 ccm Wasser und 2,5 ccm 25 proc. Schwefelsäure gelöst, auf 80° erwärmt und unter Umschütteln 0,75 g festes Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen. Es entweicht Stickstoff neben Stickstoffoxyden und Theobromin fällt als röthlichgelbes Pulver aus. Seine Menge betrug 0,7 g. Das Filtrat liefert, mit weiteren 0,5 g Nitrit behandelt, nochmals 0,5 g Base. Sie wurde aus heifsem Wasser krystallisirt, von dem sie etwa 150 Thle. zur Lösung nöthig hat. Das körnige, undeutlich krystallinische Product lieferte die charakteristischen farblosen Nadeln der Silbernitratverbindung. Wurde es in 1 Mol. Normal-Kalilauge gelöst und drei Viertelstunden im geschlossenen Rohr mit 1 Mol. Jodmethyl bei 100° geschüttelt, so schied sich beim Erkalten *Caffeïn* ab. *Tf.*

W. van der Sloten. Ueber einige Abkömmlinge des Theo-

bromins[1]). — Theobrominsilber wird von Jodäthyl nur sehr langsam angegriffen. Die Aethylirung des Theobromins wurde daher nach der von Schmidt und Preſsler[2]) bei der Methylirung angewendeten Methode in alkoholisch-alkalischer Lösung ausgeführt. Das *Aethyltheobromin* schmilzt bei 164 bis 165°, während Philips[3]) den Schmelzpunkt oberhalb 270° angiebt. Entgegen den Angaben des letzteren wird ferner Aethyltheobromin durch Ammoniak aus seinen Salzen nicht gefällt. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heiſsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich und liefert die Murexidreaction. Von den Salzen des Theobromins wurde das *Hydrochlorat*, *Hydrobromat und Acetat* dargestellt, welche sehr unbeständig sind, schon an der Luft Säure abgeben und von Wasser sofort zersetzt werden. Die Analyse ergab für die aus überschüssiger Säure krystallisirten, zwischen Papier getrockneten Salze folgende Formeln: $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HCl + 2H_2O$, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HBr$ und $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . 2C_2H_4O_2$. Das Hydrochlorat krystallisirt in kleinen weiſsen, Hydrobromat und Acetat in durchsichtigen Krystallen. — Von *Doppelverbindungen* des *Aethyltheobromins* mit *Metallsalzen* wurden dargestellt und analysirt: *Aethyltheobromin-Goldchlorid*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . HCl . AuCl_3$, welches, in heiſsem Wasser leicht löslich, sich beim Erkalten fast vollständig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 226° abscheidet; das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 HCl]_2PtCl_4$, welches über 240° schmilzt; die *Quecksilberchloridverbindung*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2, HgCl_2$, welche aus heiſsem Wasser beim Erkalten in Rosetten weiſser Nädelchen krystallisirt; die *Quecksilbercyanidverbindung*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2, Hg(CN)_2$; das *Aethyltheobrominsilbernitrat*, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2 . AgNO_3$, welches sich in Wasser ziemlich leicht löst und in ziemlich langen feinen Nadeln krystallisirt. Für letztere Verbindung ist von Philips (l. c.) die unrichtige Formel $C_7H_6Ag(C_2H_5)N_4O_2$ angegeben worden. Aethyltheobromin wird von *Jodmethyl* bei 100° nicht, bei 130° unter Bildung eines Additionsproductes angegriffen, das nach Ueberführung ins salzsaure Salz ein Chloroplatinat der Zusammensetzung $[C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2(CH_3)Cl]PtCl_4$ lieferte, welches in heiſsem Wasser ziemlich leicht löslich ist, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und bei 232° schmilzt. Das entsprechende Chloraurat, $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2(CH_3)AuCl_4$, bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 215°. — *Jodäthyl* wirkt bei 130° auf

---

[1]) Arch. Pharm. **235**, 469—494. — [2]) JB. f. 1883, S. 1334. — [3]) JB. f. 1876, S. 814.

Aethyltheobromin nicht ein. — Durch Kalilauge bei höchstens 30° wird aus der Verbindung eine der *Caffeïdinsäure* analoge Säure gebildet, welche aus essigsaurer Lösung als Kupfersalz, $C_6H_{13}\frac{Cu}{2}N_4O_3 + 2H_2O$, gefällt wurde. — Auch *Brom* gegenüber verhält sich das Aethyltheobromin ganz analog dem Caffeïn[1]) und liefert ein *Monobromäthyltheobromin*, $C_9H_{11}BrN_4O_2$, welches aus der Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser in kleinen Nädelchen gefällt wird. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht diese Bromverbindung in das *Aethoxyäthyltheobromin* vom Schmelzp. 154° über, welches E. Fischer aus Bromtheobromin dargestellt hat. — Die *Oxydation des Aethyltheobromins mit Chromsäure* in schwefelsaurer Lösung liefert eine der Reactionsflüssigkeit durch häufiges Ausschütteln mit Aether entziehbare Säure, die *Aethylmethylparabansäure*, $C_3(CH_3)(C_2H_5)N_2O_3$, vom Schmelzp. 44°, welche sich in kaltem Wasser mäfsig leicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auflöst und aus heifser wässeriger Lösung in langen weifsen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme wird die Aethylmethylparabansäure glatt in *Oxalsäure* und *Aethylmethylharnstoff* vom Schmelzp. 52° gespalten. Als weitere Producte der Oxydation des Aethyltheobromins wurden *Ammoniak und Methylamin* nachgewiesen. Die gleiche Aethylmethylparabansäure wurde bei der Oxydation des Körpers mit Salpetersäure erhalten, daneben entstand ein schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 137°, wohl das *Apoäthyltheobromin*, sowie Methylamin, aber kein Ammoniak. Bei der Oxydation des Aethyltheobromins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht ein dem Apocaffeïn analoger Körper (vgl. nachstehendes Referat). *Normalpropyltheobromin*, $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, wurde wie das Aethylderivat dargestellt, die Ausbeute war geringer als bei diesem. Der Körper krystallisirt in weifsen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 136° und liefert die Murexidprobe. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2 . HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen Würfeln. Das *Chloraurat*, $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2 . HCl\,AuCl_3$, fällt als Oel, krystallisirt aber beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 93°. — *Isobutyltheobromin*, $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$, wurde in gleicher Weise mit Isobutyljodid erhalten. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich,

[1]) JB. f. 1881, S. 902.

schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und löst sich auch in der Siedehitze ziemlich schwer. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 129 bis 130° und liefert die Murexidprobe. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2HCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet gelbe Nadeln. Das *Chloraurat*, $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2AuCl_4$, fällt ölig und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 97°. *Tf.*

H. Pommerehne. Oxydation von Aethyltheobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure[1]). — Die Oxydation wurde in der von Maly und Andreasch[2]) für die Oxydation des Caffeïns beschriebenen Weise durchgeführt und dabei direct Krystalle von *Monochloräthyltheobromin* erhalten. Aus dem Filtrat wurde durch Aether das *Apoäthyltheobromin*, $C_8H_9N_3O_5$, ausgezogen, welches nach dem Abdestilliren des Aethers und Zusatz von Wasser allmählich krystallisirte. Es wurde aus 40° warmem Wasser umkrystallisirt und bildete tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 137 bis 138°. Die Mutterlauge des Apoäthyltheobromins enthielt einen alloxanartigen Körper, sie färbt die Haut roth, ertheilt ihr einen unangenehmen Geruch und lieferte mit Eisenvitriol und Ammoniak eine tief indigblaue Färbung. Das *Methyläthylalloxan* konnte als Kaliumbisulfitverbindung, $C_7H_9KN_2SO_7$, gefällt werden. Als basisches Oxydationsproduct wurde nur *Methylamin* und zwar durch Isolirung des Platindoppelsalzes nachgewiesen. *Tf.*

Heinrich Brunner und Heinrich Leins. Ueber einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin[3]). — Die Verfasser erhielten bei der Darstellung von Normalpropyl-, Isopropyl-, Normalbutyl- und Amyltheobromin aus Theobrominsilber durch Erhitzen mit den entsprechenden Jodiden auf 100° andere Alkyltheobromine, als sie von van der Sloten[4]) in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen worden sind und zwar körnig krystallinische Substanzen, deren Schmelzpunkte über 270° liegen. — *Nitrotheobromin*, $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$, wurde nach der von Schultzen beim Caffeïn angewendeten Methode als hellgelbes, mikrokrystallinisches, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer, in heifsem Wasser und Alkohol leichter lösliches Pulver erhalten, welches erst über 270° schmilzt, sich aber schon bei 200° bräunt. — Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässeriger Suspension wurde der Nitrokörper in

---

[1]) Arch. Pharm. **235**, 490—494. — [2]) JB. f. 1882, S. 1091. — [3]) Ber. **30**, 2584—2587. — [4]) Dieser JB., S. 1683.

Amidotheobromin, $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$, verwandelt, das sich in Wasser und Alkohol schwer, in verdünnter Natronlauge und concentrirter Salzsäure leicht löst. Es schmilzt oberhalb 270°. *Tf.*

E. F. Boehringer u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Tetraalkylharnsäuren aus α-Dialkylharnsäuren auf trockenem Wege[1]). — Die Herstellung der Tetraalkylharnsäuren war bisher nur auf dem Umwege möglich. Es wurde gefunden, dafs die Alkylirung auch direct bis zur Bildung von Tetraalkylderivat fortgesetzt werden kann, wenn man Kupferoxydulsalze der α-Dialkylharnsäuren im trockenen Zustande mit Jodalkyl im geschlossenen Gefäfse erhitzt. *Wr.*

Emil Fischer. Verfahren zur directen Darstellung der Tetraalkylharnsäuren aus Harnsäure[2]). — Die Ueberführung von Harnsäure in Tetraalkylharnsäure läfst sich in einer einzigen Operation ausführen, wenn man auf 1 Mol. Harnsäure etwas mehr als 4 Mol. Halogenalkyl anwendet. *Tf.*

Emil Fischer. Ueber die Tetramethylharnsäure[3]). — Die Säure schmilzt bei 228° (corr.), ihr Geschmack ist stark bitter. Sie löst sich in etwas weniger als 3 Thln. siedenden Wassers und in ungefähr 27 Thln. kochenden absoluten Alkohols. In Wasser von 20° löst sie sich 1:39. Aus warmem Wasser krystallisirt sie entweder sofort in grofsen derben Formen oder aber in langen feinen Nadeln, die sich unter der Mutterlauge allmählich in die derben Krystalle umwandeln. Diese gehören dem monoklinen System an: $\breve{a}:\bar{b}:\grave{c} = 1{,}76861:1:2{,}00792$, $\beta = 61^{\circ}\,20'\,15^{\circ}$. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. — Die *Verwandlung der Tetramethylharnsäure in Chlorcaffeïn* erfolgt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, indem das in Stellung 9 befindliche Methyl sammt dem benachbarten Sauerstoff abgelöst wird. Die Säure wird mit der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäfs zehn Stunden auf 160° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab und beim Oeffnen entweicht nur wenig Gas, so dafs also kein Chlormethyl entstanden zu sein scheint. Das Ganze wird am besten unter vermindertem Druck verdampft, bis das Oxychlorid verschwunden ist. Beim Behandeln des amorphen Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt das rohe Chlorcaffeïn als krystallinische Masse zurück, während unveränderte

---

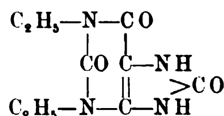
[1]) Auszüge aus den Patentschriften 18, 41. — [2]) Patentbl. 18, 542. II. Zusatz zum Patent Nr. 91811. — [3]) Ber. 30, 3009—3014; vgl. JB. f. 1884, S. 512.

Tetramethylharnsäure neben Phosphorverbindungen in Lösung geht. Die Ausbeute an Chlorcaffeïn betrug 70 Proc. der angewendeten Tetramethylharnsäure. 15 Proc. der letzteren konnten durch Abdampfen der mit Natron nahezu neutralisirten Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit Chloroform wieder gewonnen werden. Das Chlorcaffeïn ist durch ein chlorreicheres Product verunreinigt. Es wird daher mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 drei Stunden auf 130° erhitzt, dann das Ganze zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kalter, stark verdünnter Natronlauge ausgezogen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Dabei gehen in die alkalische Lösung methylirte Harnsäuren über, welche aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch die Wirkung der Salzsäure gebildet werden. — *Bildung von Allocaffeïn aus Tetramethylharnsäure.* — Die Murexidreaction der Tetramethylharnsäure ist sehr viel schwächer als die der Harnsäure selbst. Als Hauptproduct der Einwirkung von starker Salpetersäure oder Chlorwasser entsteht Allocaffeïn [1]). Dasselbe krystallisirt nach wenigen Minuten, wenn in die 1 proc. wässerige Lösung der Tetramethylharnsäure bei 25° Chlor eingeleitet wird. Das Allocaffeïn, $C_8H_9N_3O_5$, schmilzt bei 206° (corr.), löst sich in etwa 60 Thln. heifsen absoluten Alkohols, viel schwerer in heifsem Wasser, leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure und in kalten Alkalien. Ammoniak löst erst in der Wärme reichlich unter gleichzeitiger Zersetzung. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser scheint mesoxalsaurer Baryt gebildet zu werden. Von starker Salpetersäure wird die Substanz beim Abdampfen nicht angegriffen. — *Oxytetramethylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_4$. — 3 g Tetramethylharnsäure werden in 60 g reinem Chloroform gelöst, mit einem starken Strom trockenen Chlors behandelt. Der beim Verdampfen des Chloroforms bleibende syrupöse Rückstand scheidet beim Aufnehmen mit Alkohol Krystalle ab, welche aus heifsem Alkohol in farblosen langen Nadeln vom Schmelzp. 229° (corr.) krystallisiren. Der Körper sublimirt leicht. Beim Erwärmen mit verdünntem Barytwasser wird er zersetzt, wobei sich wahrscheinlich mesoxalsaurer Baryt bildet. Die Oxytetramethylharnsäure hat bisher kein Analogon. — *Verhalten der Tetramethylharnsäure gegen Alkalien.* Die Säure wird von Alkali überraschend leicht zerstört, rasch beim Kochen mit verdünnter Lauge, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. 3 g fein gepulverte Säure mit 27 ccm Normalkali, bei 15° ge-

[1]) Ann. Chem. 215, 275.

schüttelt, lösten sich innerhalb sechs Stunden unter Zersetzung klar auf. Die Flüssigkeit roch schwach nach Methylamin, brauchte zur Neutralisation auf Methylorange 38 ccm Normalschwefelsäure, wobei reichlich Kohlensäure entwich. Die Lösung wurde im Vacuum eingedampft, der syrupartige Rückstand mit Chloroform ausgezogen, dann in Wasser gelöst, schwach mit Ammoniak übersättigt, wieder im Vacuum (bei 40°) abgedampft und nochmals mit Chloroform ausgelaugt. Dieses hinterläfst dann beim Verdampfen einen Syrup, der beim Stehen theilweise krystallisirt. Die Krystalle wurden mit kaltem Essigester gewaschen und aus heifsem Aceton umkrystallisirt. Sie zeigen die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4O_2$ und sind wohl das Analogon des Caffeïdins: $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O = C_8H_{14}N_4O_2 + CO_2$, analog wie $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. Verfasser nennt daher das Product *Tetramethylurëidin*. Es schmilzt bei 166 bis 168° (corr.) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur vollständig, wobei Geruch nach Cyansäure auftritt. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, leicht auch in heifsem Aceton, beim Erkalten krystallisiren farblose kleine Prismen. Schwieriger löst Essigester, noch schwerer Aether. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Curcuma. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird bei längerem Kochen reducirt. *Tf.*

Kurt Sembritzki. Ueber Malonyldiäthylharnstoff und 1-3-Diäthylharnsäure[1]). — Um synthetisch Aethylderivate der Harnsäure von bestimmter Structur zu erhalten, ging Verfasser von der *Diäthylbarbitursäure* aus, welche aus *Diäthylharnstoff* und *Malonsäure* gewonnen werden kann. Sie wurde in *Diäthyluramil*, *Diäthylpseudoharnsäure* und endlich *1:3-Diäthylharnsäure:*



übergeführt. Die Producte sind im Allgemeinen den Methylverbindungen sehr ähnlich. — *Malonyldiäthylharnstoff*, $C_8H_{12}N_2O_3$, fällt als langsam erstarrendes Oel, wenn 6,2 g Malonsäure mit 11,2 g Diäthylharnstoff und 6 g Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der gelbrothe, grünlich fluores-

[1]) Ber. 30, 1814—1824.

cirende Syrup nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Wasser versetzt wird. Die Mutterlauge giebt an Aether weitere Mengen des Productes ab, welches aber nicht krystallisirt. Die Krystalle wurden aus Benzollösung mit Petroläther gefällt und durch Einimpfen eines fertigen Kryställchens oder längeres Stehenlassen zum Erstarren gebracht. Der Malonyldiäthylharnstoff schmilzt bei 52 bis 53°, ist in kaltem Wasser und Petroläther sehr schwer, in Alkohol und heifsem Wasser leichter, in Benzol, Aether, Methylalkohol, Essigester, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Die Krystalle sind rhombisch mit vorherrschendem ∞P, oben begrenzt durch $P\bar{\infty}$. — Werden äquimolekulare Mengen Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt, so entsteht statt Malonyldiäthylharnstoff der bei 62,5° schmelzende Acetylmalonyldiäthylharnstoff, $C_8H_{11}N_2O_3(C_2H_3O)$, was sich durch den theilweisen Zerfall der Malonsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd erklären läfst[1]). — *Diäthylviolursäure*, $C_8H_{11}N_3O_4$, H_2O. Der rohe, ölige Malonylharnstoff wird mit dem doppelten Gewicht Wasser und einem kleinen Ueberschufs von Natriumnitrit oder Kaliumnitrit geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung eine purpurrothe Flüssigkeit entsteht, schliefslich wird noch von aufsen erwärmt und das als Krystallbrei abgeschiedene diäthylviolursaure Alkalisalz aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das Kalisalz erscheint als gelbes Krystallpulver, das Natronsalz als rothe Masse. Das erstere scheint die Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4K + 2H_2O$, das letztere $C_8H_{11}N_3O_4 + C_8H_{10}N_3O_4Na + 3H_2O$ zu haben. Durch überschüssiges Alkali tritt rasch Entfärbung und Zersetzung ein. Ein aus der freien Säure in alkoholischer Lösung gewinnbares saures Ammonsalz scheint dem Kalisalz analog zusammengesetzt zu sein, es bildet gelbe Blättchen. Mit überschüssigem Ammoniak entsteht ein blauviolettes Salz, dessen Stickstoffgehalt nach dem Trocknen in einer Ammoniakatmosphäre über Kali der Formel $C_8H_{10}N_3O_4(NH_4)$ entspricht und welches beim Umkrystallisiren aus Wasser ins gelbe Salz übergeht. Das Baryum- und Bleisalz fallen als Niederschläge. Das Ferrosalz fällt aus einer nicht zu verdünnten Alkalisalzlösung als blauschwarzer Niederschlag, der sich in Wasser tiefblau löst. Versetzt man eine Lösung von Diäthylbarbitursäure in 10000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen Natriumnitrit und Ferrosulfat, so tritt die blaue

[1]) Vgl. Grimaux, JB. f. 1879, S. 352 und Conrad u. Guthzeit, JB. f. 1882, S. 394.

Farbe dieses Salzes noch deutlich auf. Aus der warm mit Schwefelsäure versetzten Lösung der Salze krystallisirt die freie Säure in kleinen farblosen Blättchen oder in kurzen Prismen. Sie läfst sich nicht glatt vom Krystallwasser befreien, da schon bei längerem Trocknen bei 70° geringe Zersetzung eintritt. Die wasserhaltige Substanz schmilzt gegen 90°, die getrocknete gegen 107°. — *Dibrommalonyldiäthylharnstoff*, $CO[NC_2H_5-CO]_2CBr_2$, entsteht unter Selbsterwärmung beim Eintropfen von Brom in eine wässerige Suspension von Malonyldiäthylharnstoff; sobald eine bleibende bräunliche Färbung auftritt, wird die Bromzufuhr unterbrochen und rasch gegen 100° erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das abgeschiedene Oel krystallinisch und wird aus warmer alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in Blättern gefällt, welche sich in feuchtem Zustande allmählich roth färben. Derselbe Körper entsteht auf gleiche Weise aus Diäthylviolursäure und dem Acetyldiäthylmalonylharnstoff. Das Dibromproduct schmilzt unscharf bei 86 bis 87° (corr.), ist in heifsem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es leicht, Wasser scheidet es unverändert ab, durch Natronlauge wird es zersetzt. Alkohol, Benzol, Aether und siedender Petroläther lösen es leicht. Bei freiwilligem Verdunsten der Petrolätherlösung schiefsen monokline Prismen an [$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 1,02840 : 1 : 2,33514$, $\beta = 85^\circ 35' 34''$; Formen $\infty P(110)$, $0P(001) + P\bar{\infty}(\bar{1}01)$; Spaltbarkeit nach $0P$]. — *Dichlormalonyldiäthylharnstoff*, $C_8H_{10}N_2O_3Cl_2$, kann direct aus dem Reactionsgemisch von Diäthylharnstoff, Malonsäure und Phosphoroxychlorid gewonnen werden, wenn man es mit $^1/_2$ Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure mischt und dann Kaliumchlorat in kleinen Portionen zusetzt, zuletzt unter gelindem Erwärmen, bis sich freies Chlor zeigt. Das Product scheidet sich in nahezu quantitativer Ausbeute als Krystallmasse ab, welche wie die Bromverbindung gereinigt wird. Sie bildet glänzend weifse Blättchen vom Schmelzp. 87,5° (corr.) und ist dem Bromderivat in allen Punkten ähnlich. — Wurde roher Malonyldiäthylharnstoff mit nitrithaltiger Salpetersäure behandelt, so erhielt Verfasser ein krystallinisches, schwer lösliches Product vom Schmelzp. 180° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_6O_9$, dessen Natur nicht völlig aufgeklärt ist; daneben entsteht *Diäthylalloxan*, welches in der Mutterlauge des erstgenannten Körpers bleibt. Wird diese mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet die filtrirte Flüssigkeit bei mehrtägigem Stehen neben Schwefel in geringer Menge harte, glasglänzende Krystalle von *Tetraäthylalloxanthin*, $C_{16}H_{22}N_4O_8$, aus, welche bei

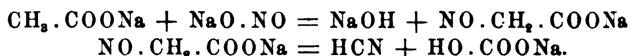
162° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich in 30 bis 40 Thln. heifsem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösen und im Uebrigen der Cumalinsäure sehr ähnlich sind. — *1-3-Diäthyluramil*, $CO(NC_2H_5-CO)_2CHNH_2$. In 10 Thle. einer Jodwasserstoffsäure, gewonnen durch Verdünnen einer solchen vom spec. Gew. 1,96 mit $^1/_5$ Vol. Wasser, welche auf — 20° gekühlt ist, wird 1 Thl. gepulverte Diäthylviolursäure eingetragen, wobei alsbald Jod frei wird. Man schüttelt eine bis zwei Stunden mit Phosphoniumjodid unter allmählicher Erwärmung auf Zimmertemperatur. Das jodwasserstoffsaure Diäthyluramil hat sich dann in kleinen bräunlichen Prismen abgeschieden. Es wird mit einem kleinen Ueberschufs von Natriumacetat zersetzt. Das freie Uramil ist aber wenig beständig und wurde nicht ganz rein erhalten. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol in der Kälte wenig löslich. Beim Erhitzen färbt es sich roth und schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. — *1-3-Diäthylpseudoharnsäure*, $CO(NC_2H_5-CO)_2CH-NH-CO-NH_2$. 2 g rohes Diäthyluramil werden mit 1,25 g reinem Kaliumcyanat und 2,5 ccm Wasser 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, wobei die anfangs tiefblaue Färbüng in Roth umschlägt. Nach Zusatz von etwas Alkohol wird heifs filtrirt. Beim Erkalten fallen seideglänzende, verfilzte, schwach roth gefärbte Nädelchen von diäthylpseudoharnsaurem Kali, welches auch von kaltem Wasser nur 3 Thle. zur Lösung verlangt. Von Essigsäure wird das Salz nicht zersetzt, Mineralsäuren fällen die freie Säure, welche aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Sie schmilzt gegen 196° (corr.) unter Röthung und Zersetzung, verlangt etwa 18 Thle. kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen oder spiefsigen Nadeln, oder endlich mikroskopischen Blättchen. Von heifsem Alkohol braucht sie etwa 13 Thle. zur Lösung. Auch in Aether ist sie löslich. — *1-3-Diäthylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O$, fällt beim Erhitzen von Diäthylpseudoharnsäure mit 15 Thln. 25proc. Salzsäure auf 100° während vier bis fünf Stunden direct krystallinisch aus und wird beim Umkrystallisiren aus 50 Thln. siedenden Wassers in farblosen Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop als vierseitige, gestreckte, am Ende etwas schräg begrenzte Prismen erscheinen. Das Krystallwasser entweicht bei 105° vollständig, beim Erhitzen über 300° tritt allmähliche Zersetzung ein. In heifsem Alkohol ist die Säure so leicht löslich, wie in Wasser, sehr schwer löslich dagegen in Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. *Tf.*

K. Weber, R. Pott und B. Tollens.[1] Ueber Verbindungen

von Formaldehyd und Harnsäure[1]). — Wird in 50 g 40proc. Formaldehydlösung unter Erwärmen auf 100 bis 110° Harnsäure eingetragen, so lange sich solche löst (ca. 22 g), so scheidet sich allmählich als krystallinisches Pulver *Diformaldehyd-Harnsäure*, $C_5H_4N_4O_3 + 2\,CH_2O$, aus. Beim längeren Kochen mit Wasser wird die Verbindung unter Abspaltung von Formaldehyd zersetzt. Die Mutterlauge derselben liefert mit Alkohol und Aether ein Gummi, das beim Zerreiben mit Alkohol und Aether pulverförmig wird und 4 bis 5 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Harnsäure enthält. Aus seiner concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich Diformaldehyd-Harnsäure aus. Letztere erweist sich bei der Titration als einbasisch. *Tf.*

Säurenitrile.

Wilhelm Kerp. Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide[2]). — Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Natriumacetat und Natriumnitrit erhitzt, so erfolgt eine explosionsartige Reaction, welche meist das Gefäfs zertrümmert. Durch genügenden Zusatz von Soda (1 Thl. auf 1 Thl. des Gemisches) kann die Reaction derart gemäfsigt werden, dafs das erweichte Salzgemenge ohne Explosion lebhaft aufglimmt. Das Reactionsproduct ist durch ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbt und besteht aus Natriumcarbonat und Cyannatrium. Der Procefs dürfte unter intermediärer Bildung von nitrosoessigsaurem Natrium nach folgendem Schema verlaufen:



$$CH_3.COONa + NaO.NO = NaOH + NO.CH_2.COONa$$
$$NO.CH_2.COONa = HCN + HO.COONa.$$

Die Ausbeute an Cyannatrium beträgt jedoch höchstens 25 Proc. der nach obiger Gleichung zu erwartenden Menge, da bei der Reaction ganz beträchtliche Blausäuremengen entweichen. — Ein molekulares Gemisch von Natriumformiat und Natriumnitrit explodirt bei längerem Erhitzen; es bildet sich hierbei lediglich Natriumcarbonat. Beim Verschmelzen mit Natriumnitrit giebt Natriumpropionat geringe Mengen Cyanid, neutrales weinsaures Natrium dagegen unter lebhaftem Abbrennen Kohle und beträchtliche Mengen von Cyanid, wobei Wasser, Blausäure und Ammoniak entweichen. Natriumacetat, mit Salpeter verschmolzen, explodirt bekanntlich äufserst heftig. Auch hier kann die Reaction durch

---

[1]) Ber. 30, 3514—3515. — [2]) Daselbst, S. 610—612.

Vermischen mit Soda gemäfsigt werden. Das Reactionsproduct besteht hauptsächlich aus Carbonat, gröfseren Mengen von Natriumcyanat und geringen Mengen von Cyannatrium. *Hr.*

Alfred Kirby Huntington[1]) gewinnt *Blausäure* durch Vermischen von Acetylen mit Stickoxyd und Verpuffen des Gasgemisches, am besten mit Hülfe des elektrischen Funkens. Es entsteht Cyanwasserstoff nach der Gleichung: $C_2H_2 + NO = CNH + CO + H$. Das Verfahren gestattet gleichzeitig den Betrieb einer Gasmaschine. *Sm.*

A. von Rad und J. Rosenfels[2]) stellen *Cyanide* her, indem sie über *Baryum-* und *Calciumcarbid*, gemischt mit Alkalicarbonat, bei Rothgluth Stickstoff oder Ammoniak leiten. Zur Gewinnung von *Ferrocyaniden* werden Calcium- und Baryumcarbid zusammen mit Alkalicarbonaten und stickstoffhaltigen thierischen Stoffen bei Rothgluth erhitzt. *Sm.*

Nikodem Caro und Adolph Frank[3]) stellen *Cyanverbindungen aus Carbiden* dar, indem sie, bei Abwesenheit von Wasserdampf, gebundenen Stickstoff, z. B. Ammoniak oder Stickoxyd, auf Carbide einwirken lassen. *Sm.*

H. Mehner[4]) schaltet bei seinem *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden*, um das nach Patent 91814 dargestellte Cyan unmittelbar zu binden, der Cyanidschmelze an der Anode Kochsalz und dergl. vor. *Sm.*

T. L. Willson[5]) beschrieb ein *Verfahren und einen Apparat zur Herstellung und Verarbeitung von Stickstoffverbindungen.* Im Wesentlichen stimmt der Inhalt dieses Patentes überein mit Folgendem.

Derselbe[6]) veröffentlichte nämlich weiterhin ein *Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen.* Man bringt Stickstoff in Berührung mit einem bereits gebildeten Carbid oder leitet das Gas in den Carbidofen ein, resp. läfst man vermittelst glühender Kohlen von Sauerstoff befreite Luft durch frisch abgestochenes, noch geschmolzenes Carbid hindurchströmen. Man erhält sowohl mit Carbiden der Metalle, als auch der Metalloide, z. B. Silicium, Cyanverbindungen. Behandelt man die gewonnenen Erdalkalicyanide mit überhitztem Wasser-

---

[1]) Patentbl. **18**, 43, 624; D. R.-P. Nr. 93852; Chemikerzeit. **21**, 2, 13. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 48, 479; Engl. Pat. Nr. 1022. — [3]) Patentbl. **18**, 27, 428. — [4]) D. R.-P. Nr. 94493. — [5]) Chem. Ind. **20**, 14, 300; Engl. Pat. Nr. 21755. — [6]) Chem. Ind. **20**, 14, 299; Engl. Pat. Nr. 21997.

dampf, so resultirt Ammoniak; Alkalicarbonate führen dieselben über in Alkalicyanide.

T. Troymann[1]) beschrieb *Verbesserungen im Verfahren zur Herstellung von Cyaniden durch Fixirung des Luftstickstoffs.* Mit Kalium- oder Natriumcarbonat getränkte Koksstücke werden in einer mit basischem Material ausgekleideten Kammer oder einem ebenso vorbereiteten Schachtofen den Gichtgasen ausgesetzt, die aus einem Bessemerconverter oder einem basischen Stahlofen herstammen. Aus dem Koks läfst sich das gebildete Cyankalium oder -natrium auswaschen, resp. wird es durch Luft und Dampfstrom in Ammoniak verwandelt. *Sm.*

Auch John Finlay[2]) liefs sich ein *Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden* schützen. Ueber ein Gemisch gleicher Theile Kohle, Alkali, Erdalkali, am besten Baryumcarbonat, wird bei 1000° Stickstoff und schweflige Säure geleitet. Durch die Lauge des entstandenen Cyanids, Rhodanids und Hydroxyds prefst man einen Strom Luft, der vorher über glühende Kohlen strich. Es entweicht so, eventuell unter Abscheidung von Erdalkalicarbonaten, Blausäure, welche in Alkalilaugen aufgefangen wird. *Sm.*

Georg Petschow[3]) stellt *Alkalicyanide* dar, indem durch geschmolzenes Alkali gasförmiger Stickstoff und fein zertheilte Kohle hindurchgeblasen wird. Mit gleichem Erfolge lassen sich auch Ammoniak resp. Kohlenwasserstoffe verwenden. *Sm.*

Die Arbeit von E. Bergmann[4]) über die *Darstellung von Cyaniden aus Ammoniak und den Ammoniakwässern des Leuchtgasprocesses* ist auch in ein anderes Journal[5]) übergegangen.

Denis Larce[6]) stellte ebenfalls Untersuchungen an *über die Bildung von Cyanammonium und dessen fabrikmäfsige Darstellung*[7]). Im Gegensatz zu den Angaben Bergmann's[7]) wird festgestellt, dafs beim Ueberleiten von Ammoniak in Gasform über glühende Kohle zwischen den Temperaturen von 1000 bis 1100° stets *Cyanammonium* sich bildete. Dabei ist die Ausbeute an Cyan gröfser, wenn ein Gemenge von Ammoniak mit Wasserstoff und Stickstoff zur Verwendung gelangt. Diese Ausbeute erreicht ihr

[1]) Chem. Ind. [6] 20, 139. — [2]) Daselbst 20, 14, 299 f. — [3]) Patentbl. 18, 717; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 19; D. R.-P. Nr. 94114. — [4]) JB. f. 1896, S. 943. — [5]) Monit. scientif. 11. 44—56, 661. — [6]) Compt. rend. 124, 15, 819—821. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat und Reichardt und Bueb, JB. f. 1896, S. 950.

Maximum bei 1100° und bei Einhaltung der Proportion $1\,NH_3 : 26(N + H_{10})$. Unter diesen Bedindungen bilden sich mindestens 70 Proc. Cyanammonium vom freien Stickstoff des Gasgemenges. *Sm.*

H. Y. Castner[1]) bewirkt die *Herstellung von Cyanalkalien* in besonders zu diesem Zwecke construirten Apparaten gemäfs den Gleichungen: I. $NH_3 + Na = NH_2Na + H$; II. $NH_2Na + C = CNNa + H_2$. *Sm.*

Zur *Herstellung von Alkalicyaniden* verwendet hingegen J. R. Moise[2]) ein feinpulveriges Gemenge von 50 kg Borstickstoff, 250 kg kohlensaurem Kalium, 30 kg Kienrufs oder anderer kohlenstoffreicher Substanzen. Bei Rothgluth verläuft die Reaction nach der Gleichung $4\,BN + 3\,K_2CO_3 + 2\,C = B_4O_7K_2 + 4\,CNK + CO_2$. Sollen *Ferrocyanide* erhalten werden, so fügt man vor oder nach dem Glühen 10 Proc. Eisenfeile hinzu. *Sm.*

H. Bower[3]) empfiehlt *Neuerungen in den Methoden zur Abscheidung der Cyanverbindungen aus Gaswasser oder anderen Lösungen.* Eisen oder irgend ein Eisensalz wird zur ammoniakalischen Lösung in genügender Menge zugefügt, um Eisenverbindungen mit dem vorhandenen Cyan bilden zu können. Auf Zusatz von Kalk destillirt man das Ammoniak ab. Die nun Calciumferrocyanid und -sulfocyanid haltende Flüssigkeit behandelt man mit einer sauren Lösung von Cuprochlorid. Der abgetrennte Niederschlag wird im Autoclaven mit Eisenschnitzeln oder reducirtem Eisen (Ferr. red.) erhitzt, wodurch Kupfersulfid und Ferrocyaneisensalze sich bilden. Letztere können leicht in Ferrocyanalkalien übergeführt werden. *Sm.*

Nach G. P. Lewis und Fr. S. Cripps[4]) geschieht die *Gewinnung von Cyanverbindungen* aus den Abfallproducten der Gasbereitung wie folgt: Das Ammoniak wird aus den Gaswässern durch Destillation mit Kalk ausgetrieben; es entstehen Rhodan- und Ferrocyancalcium. Man sättigt die Lösung mit schwefliger Säure oder schwefelsaurem Eisenoxydul und fällt vermittelst Kupfersalzen unlösliches, weifses Kupferrhodanür. Letzteres behandelt man mit dem bei der Ammoniakdestillation resultirenden Ammoniumhydrosulfid, wodurch lösliches Rhodanammonium neben unlöslichem Schwefelkupfer gebildet wird. Um die entsprechenden

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 288; D. R.-P. Nr. 90999. — [2]) Zeitschrift angew. Chem. 1897, S. 289; D. R.-P. Nr. 91708. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, II, 129; Engl. Pat. Nr. 361. — [4]) Chem. Rundsch. **6**, 110; Engl. Pat. Nr. 5184; Chem. Soc. Ind. J. **16**, 9, 738.

Alkalisalze zu gewinnen, verwendet man Kalium- resp. Natriumhydrosulfid. *Sm.*

G. P. Lewis[1]) berichtete über das *Cyan als Gasanstalts-Nebenproduct*. Die technische Verwerthbarkeit zeigt folgende Tabelle:

	Relatives Gewicht	Relativer Werth auf Gewicht berechnet
Kaliumcyanid, KCN	1,00	1,00
Kaliumrhodanid, KCNS	1,50	0,75
Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6 . 3\,aq$.	1,08	0,50
Natriumferrocyanid, $Na_4Fe(CN)_6 . 12\,aq$.	1,32	0,45
Ammoniumrhodanid, NH_4CNS	1,20	0,60

Nach Lewis' Ansicht ist im Rohgas *Cyan*, $(CN)_2$, oder *Cyanwasserstoff*, CNH, enthalten. Zur directen Gewinnung von Cyan aus Rohgas benutzt er eine alkalische Suspension von Eisensulfid: $FeS + 3\,K_2CO_3 + 6\,CNH = K_4Fe(CN)_6 + H_2S + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$; es mufs jedoch vorher eine gute Reinigung von Ammoniak und dessen Salzen erfolgt sein. Aus der Waschflüssigkeit gewinnt man durch Behandeln mit schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen Rhodanide. Nach dem Austreiben des Ammoniaks mit Kalk hinterbleiben Ferrocyanide und Rhodanide des Calciums: $2\,NH_4CNS + CaO = Ca(CNS)_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$ und $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 2\,CaO = Ca_2Fe(CN)_6 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O$. Vermittelst Kupfersalzen läfst sich schliefslich Rhodankupfer abscheiden. *Sm.*

Neuerungen in der Herstellung von Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden beschrieben J. T. Conroy, F. Hurter und J. Brock[2]). Es werden Calciumsulfocyanid und Ferrochlorid mit Eisen, am besten mit Ferr. red., gemäfs der Gleichung $Fe(CNS)_2 + 2\,Fe = Fe(CN)_2 + 2\,FeS$, im Autoclaven erhitzt. Zur Gewinnung von Natriumferrocyanid behandelt man das Reactionsgemisch einfach mit Natronlauge. Um jedoch Ferrocyankalium herzustellen, zersetzt man dasselbe mit starker Salzsäure und sammelt den hierbei sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Alsdann wird das Eisencyanür ausgewaschen und mit Kalilauge digerirt. Das

[1]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 139. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, II, 142; Engl. Pat. Nr. 3869; Chem. Rundsch. **4**, 72.

beim ersten Procefs zurückbleibende Eisensulfür wird ebenfalls in Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür umgesetzt, welches letztere Product man wieder zur Reaction verwendet. *Sm.*

J. Raschen und J. Brock[1]) brachten eine *Neuerung im Verfahren zur Herstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden unter Gewinnung der Nebenproducte.* Eine Lösung von Natrium- resp. Calciumrhodanid in 4 bis 5 Thln. Wasser fliefst langsam in ein Bassin mit Wasser oder Mutterlauge der vorigen Operation. Zugleich strömt Salpetersäure resp. ein Gemisch von Chilisalpeter und Schwefelsäure in dasselbe Bassin ein, in welchem die Flüssigkeit fortwährend bis fast zum Sieden erhitzt und umgerührt wird, wobei Luftzutritt zu vermeiden ist. Man verwendet einen Ueberschufs von Säure; die entweichenden Gase leitet man durch einen Scrubber, in dem Wasser von 80° die nitrosen Dämpfe zurückhält. Die sich bildende Salpetersäurelösung kann bei der nächsten Operation Verwendung finden. Die Gase kommen nun in Berührung mit kaltem Wasser, das den gröfsten Theil der Blausäure absorbirt, deren letzte Antheile von Kalkwasser (Bildung von Calciumcyanid) aufgenommen werden. Calciumcyanid liefert mit Alkalicarbonat das Alkalicyanid. Den Kalkscrubber verläfst noch Stickoxyd, welches durch Wasserdampf und Luft in Salpetersäure übergeführt wird. Die Blausäurelösung wird durch Neutralisiren mit Alkalien ebenfalls in Alkalicyanid umgewandelt; vermittelst des so gewonnenen Alkalicyanids werden die Eisencyandoppelverbindungen nach bekannten Verfahren dargestellt. Das Eindampfen der Cyanidlösungen erfolgt vorzugsweise im Vacuum. *Sm.*

W. Maisel. Ueber den Nachweis der Cyanverbindungen in forensen Fällen[2]). — Verfasser bringt eine ausführliche Literaturübersicht und daran anschliefsend seine eigenen Versuche über das Verhalten der Cyanide, Doppelcyanide, Ferrid- und Ferrocyanide, Schwefelcyanide und Nitroprusside gegen Luft, beim Erhitzen für sich, gegen Wasser, Kohlen-, Milch-, Wein- und Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen. Weitere Versuche betreffen die Jacquemin'sche[3]) Methode, das Verhalten der unlöslichen Ferrocyanide gegen 1 proc. organische Säuren, die quantitative Bestimmung des Cyanwasserstoffs in forensen Fällen, das Verhalten desselben und des Cyankaliums bei längerer Berührung

[1]) Chem. Ind. 20, 14, 299; Engl. Pat. Nr. 21678. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 740—744; Forschungsber. über Lebensm. 2, 399. — [3]) Ann. chim. phys. 4, 135.

mit Blut, Fleischmassen etc., den spectroskopischen Nachweis der Cyanverbindungen im Blut. (Nach Verfasser existirt das Cyanmethämoglobin Kobert's nicht.) Endlich bespricht Verfasser speciell die Methoden zum Nachweis des Cyanquecksilbers. *Bl.*

William J. Sharwood. Bemerkungen zu der Bestimmung des Cyans durch Silbernitrat bei Anwendung von Jodkalium und Ammoniak als Indicatoren [1]). — Seit der Einführung des Cyanidprocesses zur Goldgewinnung aus den Golderzen sind die Methoden zur Bestimmung des Cyans in Alkalicyaniden von besonderer Wichtigkeit. Die besten volumetrischen Methoden sind diejenigen von Liebig (Titration mit Normal-Silbernitratlösung, bis der entstehende Niederschlag bleibt) und diejenige von Fordos und Gelis (Titration mit Normal-Jodlösung); bei der Methode von Hannay (Titration mit Normal-Quecksilberchloridlösung bei Gegenwart von Ammoniak, bis der Niederschlag bleibt) ist bei Gegenwart verschiedener gewöhnlich vorkommender Verunreinigungen der Endpunkt der Reaction nicht deutlich erkennbar. Gewöhnlich wird Liebig's Methode wegen ihrer Einfachheit und der Beständigkeit der Titrationslösung angewendet. Die Hauptreactionen bei der praktischen Anwendung des Cyanidprocesses sind hierbei folgende: 1. für Goldlösungen, ursprünglich aufgestellt von Elsner, die Nothwendigkeit von freiem Sauerstoff ist zuerst von Mac Arthur hervorgehoben, aber von Mac Laurin verwirklicht, $4 KCN + 2 Au + O + H_2O = 2 KAuCN_2 + 2 KOH$; 2. für Fällung durch metallisches Zink: $2 KAuCN_2 + Zn = K_2ZnCN_4 + 2 Au$. Abgesehen von den durch diese Reaction gegebenen Verbindungen fanden sich als Verunreiniger der Golderze ferner noch die verschiedensten Verbindungen in den Lösungen, wie Kaliumauro-, Kaliumauri-, Kaliumsilber-, Quecksilber-, Ferro-, Ferricyanid, Doppelcyanide von Kupfer, Nickel oder Kobalt und wahrscheinlich Mangan, Cyanate, Thiocyanate, Sulfide, Thiosulfate, Ammoniakverbindungen, Oxamide, Formiate u. s. w., Arsenite und Antimonite oder deren Sulfosalze, grofse Mengen von Kalksalzen, Alkalichloriden, -sulfaten und -carbonaten. In dem käuflichen Cyankalium ist das Kalium öfters durch Natrium vertreten, jedoch ist dieses ohne Einflufs auf den Verlauf des Processes. Aetzalkalien, alkalische Plumbite, Kalk, Seife und gewisse oxydirende Mittel wie Brom, Cyanbrom, Quecksilberchlorid und die Peroxyde von Natrium und Baryum werden gelegentlich während des Processes zugesetzt. Nach Liebig's Methode wird das Cyan in Lösungen von alkalischen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 400—434.

Cyaniden und von Cyansäuren nach Neutralisation mit Natrium- oder Kaliumcarbonat ermittelt; die Endreaction besteht in der Fällung von Silbercyanid; ein Zusatz von Alkalichlorid als Indicator stört die Reaction nicht. Cyan in Quecksilbercyanid, Cyanbromid und in den alkalischen Doppelcyaniden von Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Zink und einigen anderen Metallen kann dadurch nicht bestimmt werden. Einige dieser Substanzen, so die beiden zuletzt genannten Metalle, beeinträchtigen auch die Bestimmung von freiem Alkalicyanid. Lösungsmittel für Silbercyanid, wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Thiosulfat, verzögern die Endreaction etwas und geben zu hohe Resultate. Sulfide verdunkeln die Endreaction durch Fällung von Schwefelsilber und eine groſse Menge freien Alkalis giebt zu hohe Resultate. Mac Arthur hat zuerst auf Jodkalium als Indicator hingewiesen, wobei als Endresultat Jodsilber entsteht, welches durch Ammoniak nicht verändert wird. 1893 hat M. G. Denigès eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Silbers vorgeschlagen, nach welcher zunächst eine bestimmte Menge Cyankalium zugesetzt wurde, aber mehr als zur Bindung des Silbers nothwendig war, darauf Ammoniak und Jodkalium und nun mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zurücktitrirt wurde. Die nach dieser Methode erhaltenen günstigen Resultate gaben Veranlassung, Jodkalium und Ammoniak auch als Indicatoren bei der Cyanbestimmung zu verwenden. In gleicher Weise ist Denigès vorgegangen, jedoch erstrecken sich dessen Versuche nur auf wenige der in den Cyanlösungen vorkommenden Verunreinigungen. Bei diesen Versuchen wurde eine groſse Menge der vorher als Verunreinigung in den Lösungen vorkommenden Substanzen in geringer und gröſserer Menge in ihrer Wirkung auf die durch diese Methode erzielten Resultate untersucht und kommt auf Grund dieser Versuche der Verfasser zu folgendem Verfahren: Zu der zu untersuchenden Cyanlösung werden 5 ccm käuflichen Ammoniaks und 2 ccm einer 5 proc. Jodkaliumlösung gesetzt und mit Normal-Silbernitratlösung in der Kälte bis zur bleibenden Trübung titrirt. Zweckmäſsig stellt man sich ein Gemisch der beiden Indicatoren her. Thiosulfat verursacht leicht Fehler, die durch Zusatz von gröſseren Mengen Jod gehoben werden. Bei Sulfiden verwendet man statt Jodkalium 5 bis 10 ccm einer Lösung von 0,5 g Jod und 2 bis 3 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, fügt dann Ammoniak hinzu und titrirt; hierbei ist eine Controle nothwendig, inwieweit eine Aenderung in der Titration durch die veränderten Indicatoren herbeigeführt wird. Wenn gröſsere Mengen Sulfide, oder wenn

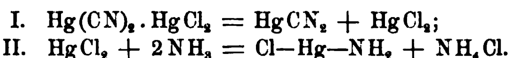
andere reducirende Mittel zugegen sind, so fügt man zu der doppelten Menge der Lösung etwas Natronlauge, dann alkalische Bleilösung in sehr geringem Ueberschuſs, schüttelt um, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt und gebraucht die Hälfte des Filtrates zur Titration. Bei Gegenwart von Zink ist ein groſser Ueberschuſs von Kali- oder Natronlauge erforderlich; man erhält sowohl das Cyan in Kaliumzinkcyanid, wie in freiem Cyankalium. Freies Cyankalium kann genau bestimmt werden, indem man einen anderen Theil der Lösung mit Salzsäure ansäuert, die Cyanwasserstoffsäure durch Verdampfen entfernt, Zink durch Normallösung von Ferrocyanid bestimmt und für jedes Atom Zink vier Aequivalente Cyan oder Cyankalium subtrahirt (oder für 1 mg Zink 1,6 mg Cyan oder 4 mg Cyankalium). Schneller, aber weniger genau kann man das freie Cyankalium bestimmen, indem man zunächst einige Tropfen einer 5 proc. Ferrocyankaliumlösung zusetzt und nun direct mit Silbernitrat bis zur schwach flockigen Trübung titrirt; sodann einem anderen Theil der Lösung Ammoniak, Jodkalium und Natronlauge zusetzt und das Gesammtcyan titrirt. Bei kleinen Mengen Kupfer kann das als Doppelcyankupfer vorhandene Cyan annähernd berechnet werden, indem 3 bis 4 Atome Cyan für 1 Atom Kupfer gesetzt werden; das Kupfer wird colorimetrisch durch Ammoniak bestimmt, nachdem die Cyanwasserstoffsäure durch Salpeter- oder Schwefelsäure ausgetrieben ist. Bei Gegenwart von Calcium, Magnesium oder Mangan wird Chlorammonium, bei Gegenwart von Aluminium oder Blei Aetzalkali zugesetzt. Gold, Silber und andere störende Substanzen sind meist nur in so geringen Mengen vorhanden, daſs sie die Resultate merklich beeinträchtigen. Bei gröſseren Mengen oder wenn Brom oder andere oxydirende Substanzen zugegen sind, wurden besondere Methoden angewendet, indem zu den oxydirenden Lösungen Thiosulfat oder Permanganat zugesetzt wurde, sodann zu einem bestimmten Volumen eine bestimmte Menge Cyankalium und nun unter Zusatz von Jodkalium und Ammoniak mit Silbernitrat titrirt wurde. Die Untersuchung unreiner Lösungen giebt nach dieser Methode genauere Resultate, als die ursprüngliche Methode Liebig's. 108 g Silber = 170 g Silbernitrat entsprechen 52 g Cyan = 130 g Cyankalium. Man verwendet zweckmäſsig eine Silberlösung von nicht über $^1/_{20}$-normal. Für technische Zwecke nimmt man 1,305 g Silbernitrat auf 100 ccm Wasser. *Hf.*

Raoul Varet[1]) beschrieb die *Einwirkung des Ammoniaks*

---

[1]) Ann. chim. phys. 10, 5.

auf Zinkcyanid, Quecksilbercyanid und auf dessen Verbindungen mit Halogeniden. $Zn(CN)_2 . 2NH_3 . H_2O$ bildet sich beim Sättigen einer heifsen ammoniakalischen Lösung von *Cyanzink* mit Ammoniak in Form prächtiger, farbloser Prismen. An der Luft verwittert das Salz rasch, indem es Ammoniak verliert; in wässerigem und alkoholischem Ammoniak ist es leicht löslich. Durch Trocknen in einem Strome trockenen Ammoniakgases hinterbleibt $Zn(CN)_2 . NH_3$, welches auch entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung von Cyanzink unter einer Glocke abdunsten läfst. Auch trockenes Cyanzink addirt 2 Mol. Ammoniak beim Ueberleiten dieses Gases. — *Concentrirtes* Ammoniak löst *Quecksilbercyanid* zu $2Hg(CN)_2 . 4NH_3 . H_2O$, lange Nadeln [1]). Es verliert an der Luft leicht Wasser und Ammoniak, bei 100° hinterläfst es reines Quecksilbercyanid. Beim Lösen von Quecksilbercyanid in gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und Hinzufügen von $^1/_{10}$ des Gewichts Ammoniak zur gesättigten Lösung und Abkühlen resultiren weifse, kurze Kryställchen, $2Hg(CN)_2 . 2NH_3 . H_2O$. Leicht veränderlich an der Luft, lösen sich die Krystalle sowohl in wässerigem, als auch in alkoholischem Ammoniak. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Ammoniak bei 50 bis 60° mit Quecksilbercyanid, indem man fortwährend trockenes Ammoniak einleitet, so resultiren durchsichtige Prismen, $Hg(CN)_2 . 2NH_3$, die das Ammoniak sehr leicht verlieren. Erwärmt man eine 40° warme, gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak mit einem Ueberschufs dieses Salzes, dann fallen beim Abkühlen kurze, durchsichtige Kryställchen, $Hg(CN)_2 . NH_3$, aus. Ueberleiten von Ammoniak über gepulvertes Quecksilbercyanid liefert $Hg(CN)_2 . 2NH_3$. — Ammoniak zersetzt das *Quecksilberchlorocyanid* nach den Gleichungen:



I. $Hg(CN)_2 . HgCl_2 = HgCN_2 + HgCl_2$;

II. $HgCl_2 + 2NH_3 = Cl{-}Hg{-}NH_2 + NH_4Cl$.

Ein Zusatz von Cyanzink zur Flüssigkeit bewirkt Auflösung des Niederschlages und beim Eindunsten hinterbleibt $Hg(CN)_2 . Zn(CN)_2 . HgCl_2 . 4NH_3 = 2Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 4NH_3$. — Auch alkoholisches Ammoniak zersetzt das Quecksilberchlorocyanid unter Bildung von $2HgCl_2 . 3NH_3$ (unlöslich) und $Hg(CN)_2 . 2NH_3$ (löslich). — Ueberleiten von Ammoniak über fein pulverisirtes Quecksilberchlorocyanid liefert bei 70° $2Hg_2(CN)_2Cl_2 . 3NH_3$. — Der Körper $2Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 4NH_3$ entsteht ferner beim Uebersättigen

[1]) Vgl. F. W. Schmidt, Ber. 27, 1624—1627: *Ueber die Anwendung einer ammoniakalischen Lösung von Quecksilbercyanid zur quantitativen Analyse.*

einer Lösung des Salzes $2Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 7H_2O$ mit Ammoniak und Verdunstenlassen der ammoniakalischen Lösung; vergleiche oben. — Warme Ammoniakflüssigkeit löst das Salz, $2Hg(CN)_2 . ZnBr_2 . 8H_2O$, zu $2Hg(CN)_2 . ZnBr_2 . 4NH_3$. — Analog bilden sich $2Hg(CN)_2 . CuCl_2 . 4NH_3$, $2Hg(CN)_2 . CuBr_2 . 4NH_3$, $2Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 4NH_3 . 2H_2O$ [1]) (letzteres aus $2Hg(CN)_2 . 2CdBr_2 . 6H_2O$), und $2Hg(CN)_2 . CdJ_2 . 4NH_3$. *Sm.*

Ueber Cyanstickstofftitan in einem Hochofenproducte schrieb Léon Franck [2]). Aus einer Schlacke konnte Verfasser ca. 20 g der gelblich kupferrothen Krystalle von *Cyanstickstofftitan* isoliren; es besafs Würfelform und das spec. Gew. 5,28. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen die Krystalle nicht an, beim Glühen im Wasserdampfstrome entsteht jedoch *Blausäure*, *Ammoniak*, Wasserstoff unter Hinterlassung von *Titansäure*. Ein Gemisch von Salpetersäure und Flufssäure löst die Krystalle fast vollständig auf. Dieser bleibende geringe Lösungsrückstand besteht nach Franck aus titansäurehaltigem, diamantähnlichem, krystallisirtem Kohlenstoff. Das Cyanstickstofftitan soll daher ein Flufsmittel für Diamant abgeben, wie manche Diamanten ihre Färbung Titanoxyden verdanken. *Sm.*

J. F. Heymans u. Paul Masoin. Die antitoxische Wirkung des Natriumhyposulfits auf normale Doppelnitrile [3]). — Am stärksten toxisch wirkt das cyansaure Doppelnitril, schwächer das malonsaure, noch schwächer das bernsteinsaure und das pyroweinsteinsaure Nitril. Das Natriumhyposulfit wirkt dem malonsauren Nitril gegenüber antitoxisch. Die Dosis pro 1 kg beträgt 55 mg. *Wr.*

J. Pfeifer [4]) brachte *Beiträge zur Blutlaugensalzfabrikation.* Er bespricht die Verluste, welche beim Schmelzverfahren stets auftreten. *Sm.*

W. A. Kistjakowsky. Methode zur Titration des Ferrocyankaliums [5]). — Zur Titration des Ferrocyankaliums empfiehlt der Verfasser Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indicator. Da die Reaction zwischen Ferrocyankalium und Silbernitrat ziemlich langsam verläuft, so mufs als Schlufsmoment derjenige angenommen werden, wo die Färbung eine halbe Minute bestehen bleibt; um ein Ermüden des Auges zu vermeiden, wird

---

[1]) Dieses geht bei 100° ohne Ammoniakverlust in das wasserfreie Salz, $2Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 4NH_3$, über. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 520. — [3]) Ann. Inst. Past. **11**, 2; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 79. — [4]) Chem. Rundsch. **12**, 228 ff. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 362; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 643.

bei der zweiten Titration der Indicator erst gegen das Ende zugefügt. *Br.*

Fr. Faktor[1]) stellt *Wismuthblau* dar durch Versetzen einer Wismuthchloridlösung mit Ferrocyankalium, Schütteln des ursprünglich gelben Niederschlages mit Luft, wobei dasselbe eine hellgrüne Farbe annimmt, die nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zunächst in Dunkelgrün, später in Dunkelblau übergeht; die sich entwickelnden Dämpfe lassen die Anwesenheit von Blausäure (Geruch) erkennen. Nach der Analyse besteht das Wismuthblau aus: Fe 27,52 Proc., Bi 14,33 Proc., Cl 2,42 Proc., O 1,10 Proc., H_2O 6,70 Proc., CN 47,93 Proc. In Wasser und kalter verdünnter Salzsäure ist das Wismuthblau unlöslich. Verdünnte Alkalilaugen ändern seine Farbe in Grün um, beim Kochen scheiden sie aufserdem Eisenhydroxyd ab. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Ammoniak ohne Einwirkung auf Wismuthblau, bei langem Kochen wird dessen Farbe jedoch grünblau. *Sm.*

G. C. Stone und D. A. von Ingen[2]) untersuchten die *Ferrocyanide von Zink und Mangan* genauer bei Gelegenheit der Prüfung der Methode zur *Titration von Zink- und Mangansalzen* vermittelst Ferrocyankalium. Aus neutraler Lösung in der Kälte fällt $Fe(CN)_6K_2Zn$ resp. $Fe(CN)_6K_2Mn$. Aufserdem entstehen je nach den Bedingungen Salze der Reihen $[Fe(CN)_6]_{n-1}R_nK_{2n-4}$ und $Fe(CN)_6K_4 . {}_nFe(CN)_6R_2$, weshalb bei der Titration die Vorschrift genau einzuhalten ist. *Sm.*

Ueber denselben Gegenstand berichteten auch Edmund H. Miller und J. A. Mathews[3]). Sie fanden gleichfalls, dafs die Niederschläge, welche Ferrocyankalium mit Chlorzink- und Chlormanganlösung geben, keine normalen Ferrocyanide, sondern Doppelsalze dieser mit Ferrocyankalium sind. Die Ferrocyanide, die sich bilden, wenn das Metallsalz im Ueberschufs sich befindet, enthalten *kein* Krystallwasser. Der Niederschlag in überschüssiger, wenig Salzsäure haltender Chlorzinklösung ist $[Fe(CN)_6]_2K_2Zn_3$; bei Ueberschufs von Ferrocyankalium fällt hingegen $[Fe(CN)_6]_5 K_6Zn_7$. Mit überschüssigem Manganchlorür entsteht $5Fe(CN)_6 Mn_2 . 4Fe(CN)_6K_4$, überschüssiges Ferrocyankalium bewirkt jedoch einen Niederschlag, in dem Fe:Mn = 16:17[4]) sich verhält. — Die Reaction, welche unter den angegebenen Bedingungen verläuft nach der Gleichung: $2Fe(CN)_6K_4 + 3ZnCl_2 = [Fe(CN)_6]_2 Zn_3K_2 + 6KCl$, empfiehlt sich demnach für die *Titration der*

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 88, 263. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 542. — [3]) Daselbst, S. 547. — [4]) D. h. ein Salz, $15Fe(CN)_6Mn . Fe(CN)_6Mn_2$.

Zinksalze, weniger jedoch für die der Manganosalze, und zwar auch schon deshalb, weil die Kaliummanganoferrocyanide nicht ganz unlöslich sind. *Sm.*

Frank H. Leeds. Notes on prussian blue [1]). — Der Verfasser beschreibt die verschiedenen Handelssorten von Berlinerblau in Bezug auf ihren Gehalt an basischem Eisen. *v. Lb.*

Gustav Buchböck. Ueber das Molekulargewicht des Ferrocyanäthyls [2]). — Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung in Wasser zu 328 bestimmt, entsprechend der einfachen Formel $(C_2H_5)_4Fe(CH)_6$. Es ist hierdurch erwiesen, dafs einzelne Eisenatome in dieser Verbindung und somit auch in den Ferroverbindungen überhaupt zweiwerthig sind und dafs es nicht richtig ist, die Zweiwerthigkeit für scheinbar zu halten und Doppelatome =Fe–Fe= in den Ferroverbindungen anzunehmen. *Bdl.*

F. S. Hyde. Darstellung von Nitroprussidnatrium [3]). — 60 g Ferrocyankalium werden mit einer Mischung von 150 g Salpetersäure und 100 ccm Wasser übergossen. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wird auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren abgedampft, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrosulfat keine blaue Färbung mehr giebt. Aus der auf die Hälfte ihres Volumens abgedampften Flüssigkeit scheiden sich bei langsamer Abkühlung Kaliumnitratkrystalle ab. Die von den Krystallen decantirte Lösung wird durch Einrühren von trockenem Natriumcarbonat neutralisirt, auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das rothe Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens abgedampft und bei langsamer Abkühlung krystallisiren gelassen. Die von der Mutterlauge getrennte Krystallisation wird durch möglichst wenig Wasser von den mitausgeschiedenen Nitraten befreit und die zurückbleibenden rothen Krystalle von Nitroprussidnatrium werden durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 25 Proc. des Gewichtes vom angewandten Ferrocyankalium. *Hr.*

G. Venturoli. Ermittelung der Nitroprusside in Vergiftungsfällen [4]). — Im Harn eines durch Nitroprussidnatrium vergifteten Hundes ist kein Nitroprussid, wohl aber Nitrit und Rhodanwasserstoff nachweisbar, welche Substanzen sich nach Verfasser durch

[1]) Analyst 22, 9—10. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 157—158. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 23—24. — [4]) Boll. chim. farm. 36, 129; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 180.

Einwirkung der Schwefelalkalien auf das Nitroprussid im Darm gebildet haben. Nitroprusside coaguliren bei Anwesenheit von Essigsäure Proteïde, ähnlich wie Ferrocyankalium und können durch Befeuchten des gewaschenen Coagulums mit Schwefelammon an der violetten Färbung desselben erkannt werden. *Bl.*

E. Fleurent[1]) glaubt unter den Producten der *Einwirkung von Salpetersäure auf Kobalticyankalium* das „Nitroprussidkalium des Kobalts“ aufgefunden zu haben. *Sm.*

V. Höbbling[2]) berichtete *über die Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.* Durch Erhitzen der Masse mit einem 10 bis 15 Proc. betragenden Ueberschusse an Schwefelbaryum im Autoclaven bei 3 Atm. Druck wird schon nach einer halben Stunde alles vorhandene Cyan in Rhodanbaryum übergeführt. Die Trennung dieses Salzes von dem Baryumsulfidüberschusse geschieht entweder durch Einleiten von schwefliger Säure oder von Kohlensäure unter möglichster Ausnutzung der hierbei sich bildenden Nebenproducte, wie Schwefel, Baryumthiosulfat resp. Schwefelwasserstoff und Baryumcarbonat etc. *Sm.*

F. D. Chattaway und H. P. Stevens[3]) unterwarfen *die Reduction der Perthiocyansäure* einer genaueren Untersuchung. Wenn diese Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt wird, so bilden sich *Schwefelkohlenstoff* und *Thioharnstoff* gemäſs der Gleichung $H_2N_2C_2S_3 + 2H = CSN_2H_4 + CS_2$, in fast theoretischer Menge. Nebenbei entstehen minime Quantitäten von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, die ihre Entstehung einer „Hydrolyse“ eines kleinen Theils der Perthiocyansäure verdanken: $H_2N_2C_2S_3 + 2H_2O = CSN_2H_4 + H_2S + CO_2 + S$. Mit dem gleichen Vortheile läſst sich amorpher Phosphor, Jod und Wasser als Reductionsmittel verwenden. — Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure liefern, mit Perthiocyansäure im Einschluſsrohre auf 170° erhitzt, dieselben Reactionsproducte, jedoch wird der Thioharnstoff bei der hohen Reactionstemperatur weiter zersetzt. Aehnlich wirkt rauchende Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130°; hierbei werden auſserdem gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten, welche auch beim Krystallisiren von Perthiocyansäure sich zu bilden scheinen. — Natriumamalgam verursacht wahrscheinlich den gleichen Verlauf der Reduction,

---

[1]) Compt. rend. **125**, 537 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 297 f. — [3]) Chem. Soc. J. **71**, 416, 833—837.

aber das zugleich resultirende Alkali löst einen Theil der Perthiocyansäure auf, wodurch dieser der Reaction fast vollständig sich entzieht, andererseits verwandelt es den Schwefelkohlenstoff in Thiocarbonat, das bei höherer Temperatur sich weiter zersetzt in Carbonat resp. Sulfid; ebenso wird ein Theil des Thioharnstoffs zerlegt in Carbonat, Sulfid und Ammoniak. *Sm.*

A. Held[1]) fand einen *neuen Weg zur Herstellung von Chlorcyan.* Setzt man zu dem Quecksilbercyanid vor der Einwirkung des Chlors eine äquivalente Menge Alkalichlorid hinzu, so bildet sich gegenüber dem früheren Vorgange gut die doppelte Menge Chlorcyan, $CNCl$. Versuche, das theure Quecksilbercyanid durch Cyankalium zu ersetzen, hatten anfangs nicht ganz den erwünschten Erfolg, es zeigte sich jedoch, dafs ein Zusatz von Zinksulfat vollkommen zweckentsprechend ist. Man erhält gute Ausbeuten an Chlorcyan, wenn man eine Lösung von *Cyankalium* (4 Mol. = 260 g) und *Zinksulfat* (ca. $^1/_3$ Mol. = 90 g) in 8 Liter Wasser mit Chlor sättigt, so zwar, dafs man mit dem Einleiten von Chlor aufhört, noch bevor die weifse Fällung von Zinkcyanid sich völlig aufgelöst hat. 1 Liter der so dargestellten Flüssigkeit enthält ungefähr $^1/_2$ Mol. = 30 g $CNCl$. *Sm.*

Paul Lemoult. Ueber das Cyanamidsilber CN_2Ag_2[2]). — Cyanamidsilber, CN_2Ag_2, ist nach Lemoult ein gelblicher Niederschlag, der sich bei der Einwirkung einer ammoniakalischen Silbernitratlösung auf die Wasserlösung von Cyanamid bildet. Er ist unlöslich in kochendem Wasser. Seine Bildungswärme aus den Elementen beträgt, nach verschiedenen Methoden ermittelt, — 50 bis — 52,4 Cal. Diese Zahl steht mit den Eigenschaften der Substanz im Einklang, welche an der Luft erhitzt bei gegen 200° explodirt. Im luftleeren Raume kann sie dagegen stundenlang auf 360° ohne Veränderung erhitzt werden. *Mg.*

A. Colson. Synthetische Methoden, welche aus der Untersuchung der Cyanalde (Aldehydcyanhydrate) hervorgegangen sind[3]). — Der Inhalt dieser zusammenfassenden Abhandlung wurde grofsentheils schon in einzelnen Mittheilungen veröffentlicht. I. *Einwirkung von Chlorcyan auf Aether*[4]). Der dabei entstehende *Cyanäther* $C_2H_5O.CH(CH_3).CN$, der auch als *Aethylmilchsäurenitril* betrachtet werden kann, siedet unter 765 mm Druck bei 131°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 190° geht er in das Amid der Aethyl-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 287. — [2]) Compt. rend. 125, 782—784. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 12, 231—257. — [4]) Compt. rend. 119, 1213—1215.

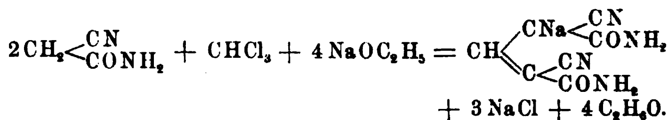
milchsäure[1]) über. Umgekehrt kann das Nitril aus dem Aethylmilchsäureamid mit Fünffach-Chlorphosphor dargestellt werden. Das Nitril wird bei —21° nicht fest; es hat bei 0° das spec. Gew. 0,894; es ist sehr wenig löslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Essigsäure. Ein *physikalisch isomeres Aethylmilchsäurenitril* entsteht, wenn die Einwirkung von Chlorcyan auf Aether nicht im Sonnenlichte erfolgt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 129 bis 130°, hat bei 12° das spec. Gew. 0,87 und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen.

II. *Derivate der Cyanalde*[2]). Das *Acetat des Cyanalds* [Acetylmilchsäurenitril][3]) $CH_3.CH(O_2C_2H_3).CN$ entsteht bei der Behandlung von Milchsäurenitril mit Acetylchlorid. Es siedet unter 760 mm Druck bei 169°, hat bei 0° das spec. Gew. 1,052, löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, sowie in seinem 25fachen Gewicht Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Ester durch Wasser nur langsam in Essigsäure und Milchsäurenitril verseift; auch bei 140° ist die Verseifung selbst nach drei Stunden noch nicht vollständig; statt des Milchsäurenitrils treten aber dann seine Zerfallsproducte, Aldehyd und Blausäure, auf. Beim Erhitzen des Acetylmilchsäurenitrils mit Silberacetatlösung auf 140° entstehen Essigsäure, Blausäure und reducirtes Silber. Diese Reaction, sowie die schon in der Kälte eintretende Spiegelbildung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sind für die Ester der Cyanalde charakteristisch. Das Cyanaldacetat verbindet sich in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas zu einem krystallinischen Product $C_5H_7NO_2$, HCl. Obgleich das Cyanaldacetat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, blieben Versuche, es durch lebende Keime zu activiren, erfolglos. — Das *Propionat des Cyanalds* $CH_3.CH(O_2C_3H_5).CN$ entsteht aus Milchsäurenitril und Propionylchlorid. Es ist eine süfs schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,022 bei 0°, dem Siedep. 181 bis 182° unter 760 mm Druck und von normaler Dampfdichte. Es löst sich in seinem 30fachen Gewicht Wasser. Durch kochendes Wasser wird es in Propionsäure, Aldehyd und Blausäure gespalten. — Das isomere *Acetat des Propylcyanalds* $C_2H_5.CH(O_2C_2H_3).CN$, aus dem Cyanhydrat des Propylaldehyds und Acetylchlorid, hat bei 0° das spec. Gew. 1,019, siedet unter 764 mm Druck bei 183° und löst sich sehr wenig in Wasser. — Das *Isobutylcyanaldacetat* $(CH_3)_2.CH.CH(O_2C_2H_3).CN$ wird erhalten,

[1]) JB. f. 1859, S. 294. — [2]) Compt. rend. 120, 101—104. — [3]) P. Henry, JB. f. 1889, S. 640.

indem man zu überschüssigem abgekühltem Acetylchlorid langsam und unter Umrühren Isobutylaldehydcyanhydrat hinzufügt, dann allmählich auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid verjagt ist, destillirt man den Rückstand zuerst im Vacuum, dann unter gewöhnlichem Druck. Die Verbindung siedet unter 762 mm Druck bei 189° und ist in Wasser fast unlöslich. — Ueber die *Amide der Acetylmilchsäure* wurde bereits früher [1]) berichtet. III. *Synthese von Amiden, Säurechloriden und Säurefluoriden* [2]). Den früheren Mittheilungen ist noch Folgendes hinzuzufügen. *Aethyllactamid* $CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$ kann dargestellt werden, indem man eine Mischung von 1 Mol. Aethylmilchsäurenitril und 3 bis 4 Mol. Essigsäure in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas sättigt und in geschlossenem Gefäfse einige Tage stehen läfst. Das Amid bleibt in dem entstandenen Acetylchlorid und der überschüssigen Essigsäure gelöst, die man durch Destillation zuletzt im Vacuum entfernt. — Das Acetylmilchsäurenitril verwandelt sich unter denselben Bedingungen in Acetyllactamid; aber das gleichzeitig entstandene Acetylchlorid wirkt hierauf ein und führt es theilweise in Acetylacetmilchsäureamid $C_2H_3O.NH.CO.CH(C_2H_3O_2).CH_3$ über. — Die Esterification der Alkohole durch Chlorwasserstoffgas erklärt sich ebenfalls dadurch, dafs dieses die Säuren partiell in Chloride überführt. Das hierbei entstehende Wasser wird von dem Chlorwasserstoff zu dem Hydrat $HCl + 2H_2O$ gebunden. *O. H.*

G. Errera. Ueber die Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform [3]). — Cyanacetamid reagirt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Chloroform genau wie Cyanessigäther:

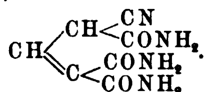


$$2\,CH_2{<}{CN \atop CONH_2} + CHCl_3 + 4\,NaOC_2H_5 = CH{\Large\langle}{CNa{<}{CN \atop CONH_2} \atop C{<}{CN \atop CONH_2}} + 3\,NaCl + 4\,C_2H_6O.$$

Die Condensation geht glatt von statten. Es entsteht das Natriumsalz des $\alpha\gamma$-Dicyanglutaconamids in Form hellgelber, seideglänzender Nadeln. Man löst in Wasser und fällt mit Salzsäure die freie Verbindung aus. Sie bildet so glänzende Blättchen bei langsamem und aus langen Nadeln bestehende Flocken bei raschem Abkühlen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 280°. Löst man in

[1]) Compt. rend. 121, 825—827. — [2]) Daselbst, S. 1155—1156; 122, 243—244; JB. f. 1896, S. 674; Bull. soc. chim. [3] 17, 55—60. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 412.

concentrirter Schwefelsäure, so steigt die Temperatur beträchtlich. Hält man einige Zeit auf 100° und versetzt dann mit Wasser, so fällt ein gelber, in Wasser schwer löslicher Körper aus, in welchem eine CN-Gruppe in $CONH_2$ verwandelt ist, ein Amid der α-Carboxyl-γ-cyanglutaconsäure,



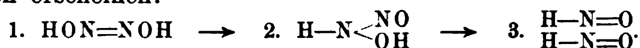
Gelbe Blättchen aus kochendem Wasser, Kalium- und Natriumverbindung sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Dicyanglutaconamidsalze. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, kommt es beim Ausfällen mit Wasser unverändert wieder heraus. Setzt man der schwefelsauren Lösung concentrirte Essigsäure zu, so resultirt eine Verbindung, die wahrscheinlich ein wenig beständiges Schwefelsäure-Additionsproduct ist. *Stl.*

Wassilij Solonina. Ueber Azelaïnsäurenitril und Nonomethylendiamin [1]. — Beim Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Azelaïnsäureamid erhielt der Verfasser das Nitril der Azelaïnsäure als farbloses, unter 20 mm Druck bei 195 bis 196° siedendes Oel. Mit Alkali läfst sich das Nitril quantitativ zur Säure verseifen, mit Natrium und Alkohol wird es zur Base (Nonomethylendiamin) reducirt, welche eine weifse, bei 37,5° schmelzende, bei 258 bis 259° siedende Krystallmasse darstellt und begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Das Chlorhydrat bildet mit Platinchlorid und (Unterschied vom Hexamethylendiamin) mit Quecksilberchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Von Derivaten wurden dargestellt: das Benzoylderivat (Schmelzp. 118,5°), das Dibenzylsulfonnonomethylendiamid (alkalilöslich, schmilzt bei 74°), das Dibenzolsulfonnonomethylennitrodiamid (unlöslich in Alkali, schmilzt bei 86 bis 87° und explodirt heftig bei weiterem Erhitzen), der Phenylsulfoharnstoff (Schmelzp. 104,5°), der gewöhnliche Harnstoff (Schmelzp. 190°). Der zum Vergleich dargestellte Harnstoff des Hexamethylendiamins schmilzt bei 196°. *Br.*

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 410—414; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 848—849.

Diazoverbindungen, Metallorganisches.

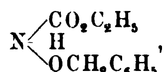
Hantzsch u. Sauer. Ueber Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure [1]). — Die Formel der untersalpetrigen Säure läfst eine Tautomerie im Sinne der folgenden Formeln für möglich erscheinen:



Der Benzylester der untersalpetrigen Säure entspricht der Formel 1., das Nitrosobenzol der Formel 3. Durch Ersatz des H in Formel 2. würden Nitrosohydroxylamine entstehen, welche nach den Ansichten des Verfassers zur Classe der Isonitramine zu zählen sind. Wie nun aus einem echten organischen Nitroamin, dem nitrocarbaminsauren Kali, das Nitroamid entsteht, sollte durch Spaltung eines Isonitramins untersalpetrige Säure zu erhalten sein. Es wurden nun zunächst einige Isonitraminderivate der Formel



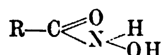
dargestellt. Salzsaures α-Benzylhydroxylamin wurde durch Chlorkohlensäureester in das Urethan,



übergeführt (Schmelzp. 31°), und dieses durch Nitrosiren in den Nitrosooxyurethanbenzylester übergeführt (Oel, Siedep. 106° bei 35 mm Druck). In analoger Weise entsteht mit Benzolsulfochlorid der bei 107° schmelzende Benzsulfhydroxamsäurebenzyläther, $C_6H_5-SO_2-NH-O-CH_2-C_6H_5$, und dessen Nitrosoderivat (gelbes Oel). Bei dem Versuche, diese Nitrosokörper zu verseifen, entsteht unter Stickstoffentwickelung Benzaldehyd, eine Reaction, welche wahrscheinlich dem durch Verseifen primär entstehenden Benzylhyponitrit zuzuschreiben ist. Das freie Isonitraminurethan,



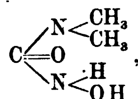
aus dem von Hantzsch [2]) beschriebenen Oxyurethan durch Nitrosiren dargestellt, zeigt übrigens das gleiche Verhalten und liefert kein Hyponitrit. Versuche, Hydroxamsäuren zu nitrosiren, was möglich erscheint, wenn man diesen Körpern die Formel



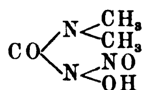
---

[1]) Ann. Chem. **299**, 67—100. — [2]) Ber. **27**, 1254.

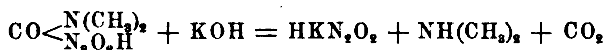
zuschreibt, scheiterten. Folgender Weg führte schliefslich zum Ziele. Durch Einwirkung von Phosgen auf salzsaures Dimethylamin entsteht das Dimethylcarbonylchlorid, ein bei 165° constant siedendes Oel, welches bei 0° gegen Alkali so gut wie beständig ist. Durch Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Soda entsteht glatt der Dimethyloxyharnstoff,



welcher aus der Lösung zwar nicht zu isoliren ist, jedoch mit Stickstofftrioxyd in ein Nitrosoderivat von der Formel



übergeht, das der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann (gelbliches Oel). Dasselbe ist äufserst unbeständig gegen Alkalien und zerfällt nach der Formel



$$CO<^{N(CH_3)_2}_{N_2O_2H} + KOH = HKN_2O_2 + NH(CH_3)_2 + CO_2$$

in Kaliumhyponitrit, Dimethylamin und Kohlensäureanhydrid. Die untersalpetrige Säure ist durch ihr gelbes Silbersalz charakterisirt worden. *Mg.*

J. W. Brühl. Ueber acylirte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage[1]). — Durch Untersuchungen von Pechmann's[2]) und Bamberger's[3]) ist der nahe Zusammenhang zwischen aromatischen Nitrosacylaminen und Diazoverbindungen bekannt geworden. Bei seinen Arbeiten über die Spectrochemie des Stickstoffs stellte der Verfasser Beobachtungen an, die auch für die aliphatischen Nitrosacylamine die Diazonatur wahrscheinlich machen. Der Refractionswerth des Nitrosyls, NO, in den wahren Nitrosaminen beträgt im Durchschnitt $\mathfrak{r}_\alpha = 5{,}33$, in den Nitriten $\mathfrak{r}_\alpha = 5{,}86$, in dem Nitrosoäthylurāthan dagegen $\mathfrak{r}_\alpha = 7{,}05$. Die Constitution dieser Verbindung kann daher nicht durch die Formel $C_2H_5.N(NO).CO_2C_2H_5$ ausgedrückt werden. Diese ist vielmehr durch eine Diazoformel mit mehrfacher Bindung zwischen den Stickstoffatomen zu ersetzen, also $C_2H_5.N:N.O.CO_2C_2H_5$, oder $C_2H_5.N:N(:O).CO_2C_2H_5$, oder $C_2H_5.N(\vdots N).O.CO_2C_2H_5$.

[1]) Ber. 30, 816—821. — [2]) Ber. 25, 3505; 27, 651, 703. — [3]) Ber. 27, 916, 3420; 28, 830; 30, 366.

Die von von Pechmann[1]) entdeckte Synthese der Diazoparaffine, sowie der von Thiele[2]) beobachtete Zerfall des Nitrosouräthans in Aethylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasser sind leichter verständlich, wenn man die Nitrosacylamine als Diazoverbindungen betrachtet. *O. H.*

Otto Degner u. H. von Pechmann. Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine[3]). — Bei der Methylirung tautomerer Verbindungen mit Diazomethan[4]), CH_2N_2, entstehen nach den bisherigen Beobachtungen[5]) vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen, also Sauerstoffäther. Die Nitramine zeigen in dieser Beziehung ein verschiedenes Verhalten. So giebt Phenylnitramin fast nur Sauerstoffäther (den β-Diazobenzolsäuremethylester Bamberger's[6]); Methylnitramin, Nitroharnstoff u. a. liefern überwiegend Stickstoffäther. Die zuletzt genannten Verbindungen sind daher als echte Nitrokörper mit Imidgruppen aufzufassen. Methylnitramin und Diazomethan reagiren in ätherischer Lösung unter lebhafter Stickstoffentwickelung und geben die berechnete Menge von Dimethylnitramin[7]). Aus Nitroharnstoff und Diazomethan entstehen nur kleine Mengen von *symmetrischem Methylnitroharnstoff* $H_3C.NH.CO.NH.NO_2$. Dieser krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 105 bis 106° und löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln. Er verhält sich wie eine Säure. Das *Kaliumsalz* $KC_2H_4N_3O_3$ fällt aus der alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein unlösliches Mercurisalz. Die Hauptmenge des Nitroharnstoffes spaltet sich unter dem Einflusse des Diazomethans in Isocyansäure und Nitramid ($H_2N.CO.NH.NO_2 = HN:CO + NH_2.NO_2$), welche in Form ihrer Methylderivate als Methylisocyanat und Methyl-, bezw. Dimethylnitramin auftreten. Der Isocyansäure-Methyläther findet sich im ätherischen Destillat, das mit Ammoniak Methylharnstoff, mit Wasser symmetrischen Dimethylharnstoff liefert. Mit Anilin giebt es *symmetrischen Methylphenylharnstoff* $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_5$, glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 149 bis 150°. Der analog dargestellte *Methyl-p-bromphenylharnstoff* $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_4Br$ krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 212°. Mit Phenylhydrazin

[1]) Ber. 27, 1888; 28, 855, 1624. — [2]) Ann. Chem. 288, 279, 307. — [3]) Ber. 30, 646—654. — [4]) Ber. 27, 1888; 28, 855. — [5]) Ber. 28, 1624. — [6]) Ber. 27, 374. — [7]) JB. f. 1883, S. 636; f. 1884, S. 501.

bildet das Methylisocyanat *Methylphenylsemicarbazid* $CH_3.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$, glänzende Blättchen, welche bei 148° erweichen, zwischen 154 und 155° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform und nicht in Ligroin lösen. Durch Quecksilberoxyd wird das Semicarbazid zu *Methylamidocarbonylazobenzol* $CH_3.NH.CO.N:NC_6H_5$ oxydirt, welches aus siedendem Ligroin in rothen Nadeln vom Schmelzp. 86° krystallisirt. — Methylharnstoff giebt beim Nitriren nicht den oben beschriebenen symmetrischen, sondern *asymmetrischen Methylnitroharnstoff* $H_2N.CO.N(CH_3)NO_2$. Dieser krystallisirt aus heifsem Benzol in farblosen Nadeln, welche bei 156 bis 157° unter Gasentwickelung schmelzen und sich schon bei 100° allmählich vollständig verflüchtigen. Das *Kaliumsalz* $KC_2H_4N_3O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen, bei 160° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen gefällt. Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 100° giebt der asymmetrische Methylnitroharnstoff Methylnitramin. Merkwürdiger Weise entsteht also beim Nitriren des Methylharnstoffs das asymmetrische, beim Nitriren des Aethylharnstoffs das symmetrische Nitroderivat. Dafs der Aethylnitroharnstoff von Thiele und Lachmann[1]) symmetrische Constitution besitzt, folgt daraus, dafs er bei der Behandlung mit Diazomethan *Isocyansäure-Aethylester* giebt. *O. H.*

Johannes Thiele und Wilhelm Osborne. Ueber Derivate des Prozans[2]). — Durch Einwirkung von Cyankali auf Diazoguanidinnitrat entsteht ein Diazoguanidincyanid von der Formel $N\equiv C-N=N-NH-C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, die erste rein aliphatische Diazoamidoverbindung, deren $-C\equiv N$-Gruppe schrittweise in $-CONH_2$, $C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, $C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, $C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix}$ überführbar ist. Durch Behandeln mit Bisulfit wurden einzelne dieser Körper in Sulfosäuren übergeführt, welche die Gruppe



enthalten. Es gelingt nicht, $NH_2-NH-NH_2$ aus diesen abzuspalten, vielmehr werden durch Alkali die Componenten zurück erhalten, resp. tritt Zerfall der Kette ein. Aus der Verbindung $NH_2-CO-NH-N=N-C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ entsteht eine leicht wieder rückoxydirbare

---

[1]) Ann. Chem. 288, 285. — [2]) Ber. 30, 2867—2869.

Verbindung von grofser Zersetzlichkeit, von der wahrscheinlichen Formel $NH_2CO-NH-NH-NH-C\begin{smallmatrix}\lessdot NH \\ \lessdot NH_2\end{smallmatrix}$. Es scheint nach Allem, dafs der Stickstoffwasserstoff, $NH_2-NH-NH_2$, nicht darstellbar ist.

Mg.

Phosphorverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Peter Fireman [1]) untersuchte die *Einwirkung einiger Aether auf Phosphoniumjodid* und fand, dafs dieselbe nach den Gleichungen: $2PH_4J + 3R_2O = 2PR_3.HJ + 3H_2O$ und $PH_4J + 2R_2O = PR_4J + 2H_2O$ vor sich geht. Er erhielt durch sechsstündiges Erhitzen von Phosphoniumjodid (8 g) mit Aethyläther (5 g) im geschlossenen Rohre auf 160° ein Gemisch von *Triäthylphosphin* (als jodwasserstoffsaures Salz) und *Tetraäthylphosphoniumjodid* und ebenso durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Jodphosphonium (16 g) mit durch eine Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether verflüssigtem Methyläther (9 bis 10 ccm) auf 120 bis 140° ein Gemisch von *Trimethylphosphin* (als jodwasserstoffsaures Salz) und *Tetramethylphosphoniumjodid.* Die Einwirkung der Aether auf Phosphoniumjodid verläuft hiernach also in ganz derselben Weise wie die der entsprechenden Alkohole auf das Phosphoniumjodid, nur vollzieht sie sich bei den Aethern schneller und bei niedrigerer Temperatur als bei Anwendung der Alkohole. *Wt.*

C. V. Joergensen [2]) fand bei der Untersuchung der *Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Zinkäthyl* eine bequeme und gefahrlose Methode zur Darstellung von *Triäthylphosphinoxyd*, welche darin besteht, dafs Zinkäthyl mit einem Ueberschusse an Phosphoroxychlorid ca. 10 Tage hingestellt und die Reaction danach durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wird, wobei der Ueberschufs an Phosphoroxychlorid abdestillirt. Aus der zurückbleibenden, harzigen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Masse wird das *Triäthylphosphinoxyd*, $(C_2H_5)_3PO$, vom Schmelzp. 53° und Siedep. 243° gewonnen. *Wt.*

A. Michaelis und Th. Becker [3]) stellten die *Constitution der phosphorigen Säure* in folgender Weise fest: Sie erhielten durch 60 stündiges Erhitzen von phosphorigsaurem Blei (1 Mol.)

---

[1]) Ber. 30, 1088. — [2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 306. — [3]) Ber. 30, 1003—1009.

mit Jodäthyl (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 175° *Phosphorigsäurediäthyläther*, $(C_2H_5)_2PO_3H$, als leicht bewegliche, wasserhelle, unter gewöhnlichem Druck bei 184 bis 185° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und dem spec. Gew. 1,0555 bei 20,5°. Derselbe erwies sich als völlig identisch mit dem von Thorpe und North[1]) durch Einwirkung von Phosphorigsäureanhydrid auf Alkohol erhaltenen Ester. Durch Behandeln in ätherischer Lösung mit Natrium und Jodäthyl wurde er in *Aethylphosphinsäureäthyläther*, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, übergeführt, welcher eine wasserhelle, angenehm nach Aepfeln riechende, unter gewöhnlichem Druck bei 198° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,025 bei 21° bildet und sich von dem von Jaehne[2]) näher untersuchten, bei 191° siedenden und das spec. Gew. 1,075 besitzenden Phosphorigsäureester, $(C_2H_5)_3PO$, dadurch unterscheidet, dafs seine Lösung in Wasser Quecksilberchlorid nicht reducirt, und mit Magnesiumgemisch keinen Niederschlag giebt, ein Beweis, dafs sie frei von phosphoriger Säure und Phosphorsäure ist. Zum Beweise, dafs in diesem aus dem Phosphorigsäurediäthyläther erhaltenen Ester wirklich Aethylphosphinsäureäthyläther und nicht ein Phosphorigsäure- oder Phosphorsäureäthyläther vorlag, wurde von dem Aethylchlorphosphin, $C_2H_5PCl_2$, ausgehend dieses in das Tetrachlorid und letzteres wieder mit Schwefeldioxyd in das bei 175 bis 178° siedende Aethylphosphinsäurechlorid, $C_2H_5POCl_2$ übergeführt und dieses durch Einwirkung von Natriumalkoholat in den Aethylphosphinsäureäthyläther umgewandelt und derselbe mit obigem Ester völlig identisch gefunden. Es ist also hiermit gelungen, aus der phosphorigen Säure in ähnlicher Weise Aethylphosphinsäure zu erhalten, wie man aus der schwefligen Säure Aethylsulfosäure erhält, und somit nachgewiesen, dafs die phosphorige Säure, analog der schwefligen Säure, nach der Formel $HPO(OH)_2$ constituirt ist. *Wt.*

H. v. Baeyer und K. A. Hofmann[3]) stellten *acetodiphosphorige Säure*, $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$, dar durch 24 stündiges Stehenlassen eines kalt bereiteten Gemisches von Eisessig (100 g) und Phosphortrichlorid (80 g) bei gewöhnlicher Temperatur, darauf folgendes einstündiges Erhitzen am Rückflufskühler und schliefslich einige Minuten langes Erhitzen, nach dem Abdestilliren des Chlorids, auf 120 bis 130°. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid

---

[1]) JB. f. 1890, S. 2019 f. — [2]) JB. f. 1890, S. 1124 ff.; siehe auch JB. f. 1854, S. 562 f.; f. 1875, S. 460 f. — [3]) Ber. 30, 1973.

und schliefslichem Erhitzen auf 120°. Die so gewonnene, du öftere Ueberführung in das Calciumammoniumsalz gerein Säure reducirt zum Unterschiede von der phosphorigen acetylpyrophosphorigen Säure Silberlösung weder in neutra noch in ammonikalischer Lösung. Das *Calciumdiammoniums* $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_4)_2$, krystallisirt in dünnen Nadeln, geht b Erhitzen auf 80° unter Wasser- und Ammoniakverlust in *Calciummonoammoniumsalz*, $C_2P_2O_6H_3CaNH_4$, über und lie beim Behandeln mit Silbernitratlösung im Ueberschufs ein dop brechendes, farblose oder höchstens schwach gelblich gefä Stäbchen bildendes *Calciumsilbersalz*, $C_2P_2O_6H_3CaAg$. I Calciumdiammoniumsalz entspricht ein *Manganodiammoniums* $C_2P_2O_7H_4Mn(NH_4)_2$, von schwach röthlicher Farbe. Beim wärmen des Calciumdiammoniumsalzes mit Hydroxylaminch hydrat und Alkali wird das Ammoniak durch Hydroxylamin setzt und die Verbindung $C_2P_2O_7H_4Ca(NH_3OH)_2$ gebildet. Anwesenheit des Hydroxylaminchlorhydrats in starkem Ue schufs entsteht die Verbindung $C_2P_2O_7H_5Ca(NH_3OH)$. D Neutralisiren der acetodiphosphorigen Säure mit Soda unter satz von Salmiak erhält man ein aus farblosen, winzigen, in Wa ziemlich löslichen Nadeln bestehendes *Dinatriumtriammonium* von der Formel $C_2P_2O_7H_3Na_2(NH_4)_3 . H_2O$, welches beim Erhi auf 110° in ein *Dinatriummonoammoniumsalz* übergeht, das Behandeln mit Silbernitratlösung ein in farblosen Stäbchen stallisirendes, in Wasser spurenweise lösliches, auf Lackmus s reagirendes *Silbersalz*, $C_2P_2O_7H_5Ag_3$, liefert. Leitet man in heifse, gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes Koh säure ein, so scheidet sich ein ziemlich schwer lösliches *Dinatr diammoniumsalz*, $C_2P_2O_7Na_2(NH_4)_2 . 2H_2O$, ab, welches dop brechende, flache Nadeln von gerader Auslöschung bildet ziemlich stark sauer auf Lackmus reagirt. Das beim Krystalli dieser verschiedenen Natriumammoniumsalze aus saurer Lö entstehende *Mononatriummonoammoniumsalz*, $C_2P_2O_7H_6Na$(N ist in Wasser leichter löslich, als die mehr Base enthalte Salze und reagirt auf Lackmus stark sauer. Das endlich längeren Erhitzen des Natriumammoniumsalzes mit Natronl sich bildende *Natriumsalz*, $C_2P_2O_7H_3Na_5 . 3H_2O$, krystallisi kugelig vereinigten, feinen Nadeln von stark alkalischer Rea Das ähnlich krystallisirende, ebenfalls leicht lösliche *Kaliun* besitzt eine analoge Zusammensetzung. Aus diesen Salzen hervor, dafs die acetodiphosphorige Säure eine fünfbasische S ist. Das Auftreten von Aldehyd und Phosphorsäure bei

Spaltung dieser Säure weist darauf hin, dafs neben dem normalen Zerfall in Essigsäure und phosphorige Säure eine Oxydation der letzteren auf Kosten der ersteren stattgefunden hat und sprechen diese Thatsachen für die Annahme, dafs in der acetodiphosphorigen Säure beide Phosphoratome direct an Kohlenstoff gebunden sind. Die Bildung der acetodiphosphorigen Säure verläuft demnach wohl in zwei Phasen. Zuerst entsteht acetylphosphorige Säure, $H_3CCO.PO(OH)_2$, indem das direct an Phosphor gebundene Wasserstoffatom der phosphorigen Säure durch Acetyl ersetzt wird, und an die Carbonylgruppe lagert sich dann weitere phosphorige Säure an, vielleicht unter Bildung einer ähnlichen, aber viel beständigeren Bindung wie zwischen Ketonen oder Aldehyden und Bisulfit. Die acetophosphorige Säure ist demnach nach der Formel $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$ constituirt. *Wt.*

J. Cavalier [1]) hat seine [2]) Untersuchungen über die *Phosphorsäureäther des Allylalkohols* fortgesetzt. Er hatte früher nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf mit dem gleichen Volumen Aether verdünnten Allylalkohol regelmäfsig Monoallylphosphorsäure, $PO_4C_3H_5H_2$, gebildet wird, welche als neutrales Baryumsalz isolirt wird. Er wies nun nach, dafs sich in den Mutterlaugen dieses Baryumsalzes das *Baryumsalz der Diallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_2H$, findet, welches sich auch aus dem Triallylphosphat gewinnen läfst. Die *Triallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_3$, erhält man durch Behandeln des Trisilberphosphats mit der berechneten Menge Allyljodid als dunkle, schwer zu reinigende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Barytwasser zu dem *Baryumsalz der Diallylphosphorsäure* verseift wird. Die *Diallylphosphorsäure*, $PO_4(C_3H_5)_2H$, reagirt auf Methylorange, ihre verdünnten Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, hydrolysiren sich aber in der Hitze sehr rasch, wobei zuerst Monoallylphosphorsäure entsteht, welche ihrerseits wieder verseift wird und Phosphorsäure giebt. Die Salze der Diallylphosphorsäure sind in Lösung viel beständiger, man erhält sie durch Sättigen der Säure mit den Metalloxyden bezw. -carbonaten und Verdunsten der Lösungen im luftleeren Raume. Das Natrium- und Kaliumsalz sind sehr zerfliefslich und krystallisiren schwer. Das Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalz krystallisiren wasserfrei und sind, besonders in der Hitze, in Wasser sehr leicht löslich. Das *diallylphosphorsaure Blei* schmilzt bei 151° und zersetzt sich gegen 200° nach der Gleichung:

[1]) Compt. rend. 124, 91. — [2]) Daselbst 121, 69.

$[PO_4(C_3H_5)_2]_2Pb = PO_4(C_3H_5)_3 + PO_4(C_3H_5)Pb$ in Tr phosphorsäure und monoallylphosphorsaures Blei. Bei höherer Temperatur verbrennt auch das monoallylphospho Blei und es hinterbleibt schliefslich Bleipyrophosphat. Da allylphosphorsaure Silber verhält sich in gleicher Weise. Zersetzungstemperatur des diallylphosphorsauren Calciums. hoch, dafs sich auch die Triallylphosphorsäure zersetzt und fast nur Calciummetaphosphat als Rückstand erhält.

N. Tarugi[1]) berichtete über einige *schwefelhaltige orga Arsenverbindungen.* Durch Einwirkung von Thioessigsäur Arsenchlorür bei niederer Temperatur, unter gleichzeitiger tralisation der frei werdenden Salzsäure mit Soda, erhielt e *Verbindung* von der Formel $(CH_3COS)_2AsCl$ als schwach ge färbte, äufserst zersetzliche Flüssigkeit. Auf Arsenjodür Thioessigsäure in der Kälte nicht ein, in der Hitze erhält einen krystallinischen, citronengelben, in Alkohol, Aether, B Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Niederschla *Arsenschwefeljodür*, AsSJ. Auch beim Erhitzen von Thioessig mit Arsenjodür im geschlossenen Rohre auf 200° tritt kein action ein. Bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf ar saures Natrium entsteht Thioessigsäureanhydrid, Natrium sulfoarsenit und Natriumhydroxyd. Erfolgt die Einwirkung in Gegenwart von Jod bei niederer Temperatür und unter abschlufs, so erhält man eine *Verbindung* von der Formel $(CH_3($ As_2S_3, welche eine in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelk stoff unlösliche, nach längerer Zeit zu einer hellgelben Mas starrende Flüssigkeit darstellt und sich beim Kochen mit W in Essigsäure und Arsentrisulfid zersetzt. Die Verbindung en auch durch Einwirkung von Acetylbisulfid auf Arsentrisulfid. Behandeln mit gasförmigem Ammoniak verwandelt sie sich i *Körper* $[-CH_3-COS-As(NH_2)]_2S_2$, welcher ein hellgelbes, i Kälte in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlensto sehr wenig lösliches Pulver darstellt und beim Behandel Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung in die *Verbindung* $[CH_3-$ $-As(OH)]_2S_2$ übergeht. Bei der Einwirkung von Anilin p-Toluidin in alkoholischer Lösung auf die Verbindung $(CH_3($ As_2S_3 entstehen die *Verbindungen* $[CH_3-COS-As(NHC_6H$ und $[CH_3-COS-As(NHC_7H_7)]_2S_2$. Beide Verbindungen w durch verdünnte Salzsäure zersetzt und zwar in eine unlö alles Arsen enthaltende Verbindung und einen sich lös

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 153.

Körper, aus welcher Lösung bei der Anilinverbindung durch Soda eine honigartige Masse abgeschieden wurde, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Toluidinverbindung wurde hier durch Soda das schon von Gattermann[1]) und Green[2]) beschriebene *Dehydrothiotoluidin*, $C_{14}H_{12}N_2S$, abgeschieden. Auf arsensaure Salze wirkt Thioessigsäure in Gegenwart von Jod und unter gleichzeitiger Neutralisation mit Pottasche etwas anders ein, als auf die arsenigsauren Salze, indem hier die Bildung eines Additionsproductes von Arsenigsäureanhydrid und Jodkalium von der Formel $2As_2O_3 . KJ$ nachgewiesen werden konnte. *Wt.*

Arthur Lachmann. Preparation of zinc ethyl[3]). — Verfasser reducirt ein Gemisch von käuflichem Zinkstaub mit Cuprioxyd und erhält so ein geeignetes Material zur Darstellung gröfserer Mengen von Zinkäthyl. Das so hergestellte Metallpaar reagirt leicht mit Jodäthyl und kann besonders zur Herstellung gröfserer Mengen von Zinkäthyl verwendet werden. Zinkstaub, der im Wasserstoffstrome geglüht ist, giebt für sich allein eine geringere Ausbeute. *Mr.*

E. Ardell[4]) stellte *Verbindungen der Palladiumsalze mit Alkylsulfiden* dar. Durch Behandeln einer Lösung von Kaliumpalladiumchlorür mit der berechneten Menge Aethylsulfid erhielt er die *Verbindung* $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2$, welche aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in langen, glänzenden, gelbrothen, bei 78° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das aus dem Palladiumnitrat gewonnene, entsprechende *Nitrat* schmilzt bei 50°. Aus diesem Chloride und Nitrate wurden durch doppelte Zersetzung noch folgende analog zusammengesetzte Salze erhalten: das bei 98° schmelzende *Bromid*, das bei 110° schmelzende *Jodid* von tiefrother Farbe, welches sich an der Luft leicht zersetzt und dabei bleigraue Farbe annimmt, das bei 145° schmelzende *Nitrit*, das *Sulfat*, *Hydrat*, *Dichromat* und *Oxalat*. Ein Doppelsalz mit Palladiumchlorür hat die Zusammensetzung $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2 . PdCl_2$. Durch Einwirkung von Methylsulfid auf eine Kaliumpalladiumchlorürlösung wurde das *Chlorid*, $Pd[(CH_3)_2SCl]_2$, in sechsseitigen, bei 130° schmelzenden Tafeln gewonnen. Weiter wurden noch dargestellt: das bei 125° schmelzende *Bromid*, das schwarzroth gefärbte *Jodid*, das *Nitrat*, das bei 45° schmelzende *Nitrit* und das *Sulfat*. Mit Isobutylsulfid wurden erhalten: das

[1]) JB. f. 1889, S. 869 f. — [2]) Daselbst, S. 872 f. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 410—411. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 143 (Ref.).

in vierseitigen, gelbrothen, bei 95° schmelzenden Tafeln krys sirende *Chlorid*, $Pd[(C_4H_9)_2SCl]_2$, das bei 140° schmelzende *Br* das braunviolett gefärbte, bei 145° schmelzende *Jodid*, das *N* das *Nitrit* vom Schmelzp. 155° und das *Sulfat*. Mit Isoamyl wurden dargestellt: das in gelbbraunen, vierseitigen, be schmelzenden Tafeln krystallisirende *Chlorid*, $Pd[(C_5H_{11})_2$ das bei 133° schmelzende *Bromid*, das braunroth gefärbte, be schmelzende *Jodid*, das *Nitrat*, das *Nitrit* vom Schmelzp. und das *Sulfat*. Das Chlorid, Bromid und Jodid der Aethyls base, sowie die Chloride der Methyl- und Isoamylbase krys siren monosymmetrisch, das Chlorid der Isobutylsulfidbase das Nitrit der Aethylsulfidbase rhombisch. Während das I mit Alkylsulfiden zwei Reihen von Verbindungen, eine α- eine β-Reihe liefert, konnte bei dem Palladium nur diese Reihe von Verbindungen erhalten werden, welche mit den S der α-Reihe des Platins isomorph ist. Auch gelang es, Verbindungen mit mehr als 2 Mol. Sulfid zu isoliren, noch A sulfid zu den Salzen des vierwerthigen Palladiums zu ad Durch gleichzeitige Einwirkung zweier Sulfide erhielt Ardel gemischten Sulfinchloride $Pd[(C_2H_5)_2S(C_4H_9)_2S]Cl_2$, $Pd[(C_2$ $(C_5H_{11})_2S]Cl_2$ und $Pd[(C_4H_9)_2S(C_5H_{11})_2S]Cl_2$.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

A. Gardeur[1]) berichtete einige *neue Thatsachen zur Geschichte der Friedel-Crafts'schen Reaction.* Er wies nach, dafs bei der Einwirkung von *Dichloräther* (50 g) auf *Benzol* (500 g) bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (80 g) aufser unangegriffenem Benzol noch Toluol, Aethylbenzol, Diphenylmethan, Dibenzyl und Anthracen gebildet wird. Bei der Einwirkung von *Trichloräthan*, $CHCl_2-CH_2Cl$, (30 g) auf *Benzol* (300 g) bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (50 g) wurde ein Gemisch von Diphenylmethan, Dibenzyl, Triphenyläthan und Anthracen erhalten. Die Versuche zeigen, dafs unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids in gewissen Fällen das Molekül des Dichloräthers, sowie auch das des Trichloräthans gespalten wird. Bei dem Trichloräthan scheinen die normal gebildeten Producte (Dibenzyl und Triphenyläthan) den Spaltungsproducten (Diphenylmethan, Anthracen) ihrer Menge nach das Gleichgewicht zu halten. *Wt.*

J. Norman Collie. A space formula for benzene[2]). — Die an der Hand verschiedener Tafeln und vieler Formelbilder entwickelte Anschauung über die räumliche Anordnung der Atome im Benzolmolekül erklärt nach Ansicht des Verfassers alles, was durch die Kekulé'sche Formel, sowie durch die centrische Formel erklärt werden kann. „It is both joined together plus the hypothesis that there are two distinct sets of three hydrogen atoms", heifst es in der Abhandlung. Da ein näheres Eingehen auf die Sache ohne Modelle resp. bildliche Darstellungen nicht angängig ist, mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Th.*

W. Vaubel. Der Benzolkern. VIII. Ueber die Enantiomorphie der Benzolderivate[3]). — Le Bel[4]) und Lewkowitsch[5]) haben bei verschiedenen Benzolderivaten, bei denen das Auftreten enantiomorpher Formen vermuthet werden konnte, ein solches nicht nachweisen können. Nach der vom Verfasser angenommenen Benzolconfiguration würden schon bei Bisubstitutionsproducten der o- und m-Reihe enantiomorphe Formen zu erwarten sein, wenn

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 920. — [2]) Chem. Soc. J. 71/72, Nr. 417, S. 1013—1023. — [3]) J. pr. Chem. 55, 221—224. — [4]) Bull. soc. chim. 38, 98. — [5]) JB. f. 1888, S. 446.

die Kohlenstoffatome immer dieselbe Lagerung behielten. I hält Verfasser jedoch für sehr unwahrscheinlich. Er kom dem Schlufs, dafs nach der von ihm angegebenen Configu Enantiomorphie leicht vermeidbar ist; sie ist möglich bei s Derivaten, bei welchen die Drehung der Benzolkohlenstoff um die äufsere Kante verhindert wird, was bei den von L und Lewkowitsch untersuchten Substanzen, o-Toluidin, Homosalicylsäure (CH_3, COOH, OH = 1-2-3) etc., nicht sehr scheinlich ist.

W. Vaubel. Der Benzolkern. IX.[1]). — Verfasser betr unter Zugrundelegung der von ihm über die Configuratio Benzolkernes gemachten Annahme den durch Behandlun Kalihydrat erfolgenden Uebergang des Eugenols in Isoeuger Vergleich mit der Umwandlung des Anethols in p-Allylp unter derselben Bedingung. Während im letzteren Fall Methyl der in p-Stellung befindlichen Methoxygruppe abges wird, bleibt es bei der Umwandlung des Eugenols erhalten tritt der schützende Einflufs der in m-Stellung befindlichen G zu Tage". Hinsichtlich der weiteren Ausführungen mufs der Zeichnungen auf die Originalarbeit verwiesen werden. das vom Verfasser in Aussicht gestellte spätere Eingehen a von Widmann[2]) gemachten Beobachtungen der Umlagerun Propyl in Isopropyl und umgekehrt betrifft, so mag darau gewiesen werden, dafs solche Umlagerungen gar nicht eintre Weiter wendet sich Verfasser den von Zincke durch Chlorirun Phenolen erhaltenen Körpern, speciell dem Diketochlorid, C_6 zu und legt der Erklärung der Sachlage die von ihm vert Ansicht über die Configuration des Benzols zu Grunde.

E. C. Woodruff. Farbenreactionen der Salpeter- und säure mit gewissen aromatischen Substanzen[4]). — Ver studirt das Verhalten dieser zwei Säuren gegen eine grofse aromatischer Körper und bemüht sich, Reactionen zu finde beide Säuren neben einander erkennen lassen. Es wurden nole, Amine, Amidophenole, Oxysäuren, Alizarin angewand Anilin- und Toluidinverbindungen die besten Resultate erh Chlorate geben meistens dunklere Reactionen als die Nitrat daher leichter übersehen werden können. In Tabellen w ca. 1000 Reactionen geschildert, daher mufs auf die Abhan verwiesen werden.

---

[1]) J. pr. Chem. 56, 266—271. — [2]) Ber. 19, 251. — [3]) Ber. 24,
[4]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 156—169.

S. W. Young und R. E. Swain. Volumetrische Bestimmung der Nitrogruppe in organischen Substanzen[1]. — Verfasser lösen Dinitrobenzol in Alkohol, versetzen im Kohlensäurestrom mit Ueberschufs von gestellter Zinnchlorürlösung, erwärmen zum Schlufs und oxydiren den Ueberschufs des Zinnchlorürs mit gestellter Jodlösung. (Aufser Dinitrobenzol kein Beispiel. D. Ref.) *Bl.*

Richard Meyer. Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. [Fortsetzung.][2] — Nach geraumer, durch äufsere Umstände herbeigeführter Unterbrechung ist nunmehr der dritte Theil des Werkes erschienen. Da in den letzt verflossenen Jahren eine Anzahl ausführlicher Lehr- und Handbücher der Theerfarbstoffe zur Ausgabe gelangt ist, so glaubte Verfasser darauf verzichten zu sollen, den Stoff ferner mit derselben Vollständigkeit zu behandeln, wie in den früheren Lieferungen. Er hat sich daher darauf beschränkt, die angeführten Verbindungen durch ihre hauptsächlichsten Eigenschaften zu charakterisiren und die Gewinnungsmethoden nur in den als Beispiele gewählten Fällen ausführlich mitzutheilen. Im Uebrigen hat er die Darstellung mehr im Gewande einer historischen Schilderung halten wollen. Abgehandelt werden die *Nitroso*- oder *Chinoximfarbstoffe*, die *Nitrofarbstoffe*, es folgen die *Azo*- und *Hydrazonfarbstoffe*, und den Schlufs bilden die *Di*- und *Triphenylmethanfarbstoffe*. Man wird dem Verfasser nur darin beistimmen können, wenn er der Ansicht Ausdruck giebt, dafs das Werk vermöge seiner Anordnung und der neu gewählten Art der Darstellung für die Geschichte der Theerfarbstoffe und ihrer wissenschaftlichen Erforschung nicht ohne Interesse sein wird. *Kp.*

Richard Meyer und R. Gnehm. Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie. [Schlufs.][3] — Mit der vorliegenden Lieferung ist nunmehr ein Werk abgeschlossen, dessen Entstehung sich über einen Zeitraum von 30 Jahren erstreckt, und dessen Charakter und Plan, den gewaltigen Wandlungen dieser Zeit entsprechend, mannigfaltige Aenderungen erfahren mufsten. Ursprünglich unter dem Titel: „Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und

[1] Amer. Chem. Soc. J. 19, 812—814. — [2] Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, fortgesetzt von Engler, 5. Bd., 6. Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe, S. 1179—1428. Braunschweig 1895, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. — [3] Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, fortgesetzt von Engler, 5. Bd., 1. Gruppe, 7. Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe, S. 1429—1791. Braunschweig 1897, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Thierfasern“ als ein Lehrbuch des chemischen Theils der Textilindustrie gedacht, in welchem die Beschreibung der Farbstoffe gleichsam die Einleitung bilden sollte, hat sich das Werk schliefslich zu einem ausführlichen Lehrbuche der künstlichen Farbstoffe entwickelt, dessen Schwerpunkt und Eigenart, was die letzten Lieferungen anlangt, in der belebenden historischen Darstellung des Gegenstandes gesucht werden darf. Nach der Zeit seiner Herausgabe gliedert sich das ganze Werk, dem nunmehr der Titel: „Die Theerfarbstoffe“ gegeben ist, in drei Theile: I. 1867 bis 1874, bearbeitet von P. Bolley und nach diesem von E. Kopp, II. 1880 bis 1883 und III. 1895 bis 1897, die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie, bearbeitet von Richard Meyer in Gemeinschaft mit R. Gnehm. In der vorliegenden Lieferung werden die *Chinolin*- und *Acridinfarbstoffe*, die *Chinonimid*- und die *Thiazolfarbstoffe* geschildert, daran reihen sich die *Indigogruppe* und die *Anthracenfarbstoffe* nebst einem Anhange, in welchem *Naphtazarin*, *Galloflavin*, *Gallacetophenon* und ähnliche Körper besprochen werden. In einer Reihe von Nachträgen wird das Werk bis in die Gegenwart ergänzt, die Beschreibung der technischen Methoden durch eine Anzahl in den Text eingedruckter Zeichnungen erläutert und das Nachschlagen und Aufsuchen einer Verbindung durch ein ausführliches systematisches Inhaltsverzeichnifs und ein alphabetisches Sachregister erleichtert. Hervorzuheben sind noch die vier dem Werke beigefügten, lehrreichen Tafeln mit schematischen Darstellungen ganzer Fabrikationszweige, so der Fabrikation von Naphtolschwarz, Diaminschwarz, Cyanol und Indazin; einige kurze Erläuterungen am Schlusse des Buches vermitteln das Verständnifs der Tafeln, deren Vorlagen der Anilinfarbenfabrik von Leop. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. entstammen. Für die Geschichte, wie für die Forschung auf dem Gebiete der Theerfarbstoffe wird sich das Buch als ein sicherer Führer bewähren. *Kp.*

Kohlenwasserstoffe.

N. Zelinsky[1]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen[2]) in der Hexamethylenreihe über die *Isomerisation des Hexamethylens.* Nachdem er schon früher (l. c.) darauf hingewiesen, dafs bei der Reduction des Jodids des Hexamethylenalkohols vermittelst Jod-

---

[1]) Ber. 30, 387. — [2]) Ber. 28, 1022.

wasserstoffsäure eine Verbindung erhalten wird, welche mit dem Kohlenwasserstoff, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht, nicht identisch ist, fand er, dafs der beim sechsstündigen Erhitzen des Jodids des Hexamethylenalkohols (30 g) mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 230° gewonnene Kohlenwasserstoff bei der Destillation über Natrium zwei Fractionen liefert, von denen die eine zwischen 70 und 82°, die andere zwischen 82 und 250° übergeht. Die letztere enthält als Hauptantheil den zwischen 205 und 210° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$. Aus der zwischen 70 und 82° siedenden Fraction wurde ein bei 71,5 bis 72,5° siedender gesättigter Kohlenwasserstoff, C_6H_{12}, abgeschieden, welcher um 8 bis 9° niedriger siedet als das Hexamethylen[1]), und ein bedeutend geringeres spec. Gew. $d^{21^0}_{4^0} = 0{,}7501$ besitzt, als jenes. Der Brechungsindex dieses Kohlenwasserstoffs, C_6H_{12}, wurde $n = 1{,}4105$ bei 18° gefunden, woraus sich die Molekularrefraction zu 27,76 berechnet. Brom wirkt nur äufserst langsam, concentrirte stickoxydfreie Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 dagegen leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff ein, und Verfasser neigt nach diesem Verhalten zu der Annahme, dafs der hier vorliegende gesättigte Kohlenwasserstoff *Methylpentamethylen* ist. Der aus dem β-Methylpentamethylenalkohol von Semmler[2]), beim achtstündigen Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure auf 290°, gewonnene Kohlenwasserstoff C_6H_{12} siedete zwischen 71,5 und 72,5°, sein spec. Gew. wurde zu $d^{18^0}_{4^0} = 0{,}7473$, sein Brechungsindex $n_D = 1{,}4104$ bei 18° und seine Molekularrefraction = 27,87 gefunden, und zeigt er hiernach fast völlige Uebereinstimmung im Siedepunkt, specifischem Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit dem aus Hexamethylenjodid gewonnenen Kohlenwasserstoff. Trotzdem bleibt aber die Frage noch offen, ob diese beiden Kohlenwasserstoffe wirklich Methylpentamethylen sind, und nicht vielmehr dem Tetramethylenring angehören, und somit Dimethyltetramethylen vorstellen. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs selbst Methylhexamethylen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure einer Isomerisation unterliegt. — W. Markownikoff[3]) bemerkt hierzu, dafs Zelinsky's Untersuchungen in der Hexamethylenreihe in den Kreis seiner Untersuchungen über aus Naphta oder synthetisch dargestellte cyklische Kohlenwasserstoffe

[1]) Ann. Chem. 278, 111; Ber. 28, 1022. — [2]) Ber. 26, 775. — [3]) Ber. 30, 1211.

greifen. — Im Weiteren berichtete N. Zelinsky[1]) über die schon kurz erwähnte *Isomerisation von Methylhexamethylen.* Ausgangsmaterial für die Darstellung des Methylhexameth diente ihm das β-Methylketohexamethylen, welches in folg Weise aus Pulegon[2]) gewonnen wurde. Das noch heifse Ge von 50 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Wasser wurd einmal unter Schütteln zu 50 g Pulegon gegossen, welches sofort auflöst, nach dreiviertel, höchstens einer Minute da actionsproduct mit Wasser verdünnt, mit Wasserdampf dest das mit den Wasserdämpfen übergehende Spaltungsproduct der wässerigen Schicht getrennt, mit geglühtem Natrium getrocknet und fractionirt. Das auf solche Weise gewonnene nochmals durch das Oxim gereinigte β-Methylketohexamet siedete unter 743 mm Druck bei 168,5 bis 169°, besafs das Gew. $d\frac{18^0}{4^0}$ = 0,9911 und erwies sich als völlig identisch mit von Wallach[3]) beschriebenen β-Methylketohexamethylen. selbe wurde durch Natrium in wässerig alkoholischer Lösu den zugehörigen Alkohol übergeführt, welcher eine wasser ziemlich dickflüssige, unter 750 mm Druck bei 173 bis 174 dende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d\frac{21^0}{4^0}$ = 0,9137 darstellt. Erhitzen mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 er leicht in das unter 30 bis 33 mm Druck ohne Zersetzun 97 bis 99°, unter gewöhnlichem Druck bei 201 bis 202° geringer Zersetzung siedende Jodid umgewandelt. Das in loger Weise gewonnene Bromid siedet unter 8 mm Druck be bis 62°. Bei der Reduction dieses Bromids des β-Methyl methylenalkohols mit Zink und Salzsäure in alkoholischer L bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso bei der Einwirkun Bromaluminium auf das Jodid des β-Methylhexamethylenalk bei gewöhnlicher Temperatur wurde *Methylhexamethylen*, (vom Siedep. 101° (corr.) und dem spec. Gew. $d\frac{20}{4^0}$ = 0,769 halten, dessen Brechungsindex n_D = 1,4243 bei 19° gef wurde. Beim Behandeln mit Brom lieferte das Methylhexamet ein in charakteristischen, seideglänzenden Nadeln krystallisir bei 280 bis 281° schmelzendes Pentabromtoluol und erwies als völlig identisch mit dem von Zelinsky und Generos aus α-Methylpimelinsäure synthetisch gewonnenen Methyl methylen. Bei der Reduction aber des β-Methylhexametl

[1]) Ber. 30, 1532. — [2]) Vergl. Semmler, Ber. 25, 3515. — [3] Chem. 1896, S. 338. — [4]) Ber. 29, 729.

alkohols oder dessen Jodids mit Jodwasserstoffsäure isomerisirt sich das Methylhexamethylen wahrscheinlich zu einem fünfgliedrigen Ring, d. h. zu *Dimethylpentamethylen*, indem das hierbei entstehende isomerisirte Methylhexamethylen, welches zwischen 93 und 96° siedet, das spec. Gew. $d\frac{19^0}{4^0} = 0{,}7564$ und den Brechungsindex $n_D = 1{,}4176$ bei 17° besitzt, fast gleichen Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex mit dem von Zelinsky und Rudsky[1]) synthetisch dargestellten Dimethylpentamethylen zeigt, welches bei 94° (corr.) siedet, das spec. Gew. $d^{20^0}_{4^0} = 0{,}7543$ und den Brechungsindex $n_D = 1{,}4130$ bei 20° besitzt. Das isomerisirte Methylhexamethylen wird auch fast ebenso leicht wie das Dimethylpentamethylen von rauchender, stickoxydfreier Salpetersäure oxydirt, während das bei 101° siedende Methylhexamethylen sich in dieser Salpetersäure nur bei längerem Stehen löst. Dieses verschiedene Verhalten gegenüber der Einwirkung von rauchender, stickstofffreier Salpetersäure ist ein unterscheidendes Charakteristicum zwischen sechs- und fünfgliederigen Methylenringen, jedoch mufs hervorgehoben werden, dafs bei Einwirkung von absoluter Salpetersäure (durch Destillation im Vacuum von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 erhalten) dieser charakteristische Unterschied fortfällt, indem diese Säure fast ebenso rasch Hexamethylen- wie Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe oxydirt. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs auch 1-3-Dimethylhexamethylen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 300° einer Isomerisation unterliegt, indem der hierbei entstehende Kohlenwasserstoff bei unveränderter cyklischer Natur ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt hat, als das 1-3-Dimethylhexamethylen. Alle bisher vom Verfasser beschriebenen synthetischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe besitzen aber eine relativ grofse Beständigkeit, indem die Reduction in keinem einzigen Falle bis zur Sprengung des Ringes bis zur offenen Kette geführt werden konnte. *Wt.*

W. Markownikoff[2]) berichtete über die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyklische Verbindungen bei hoher Temperatur.* Er wies darauf hin, dafs *Pinen* beim Behandeln mit stark concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 260 bis 280° kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{20}$, und daneben als Spaltungsproduct Toluol liefert, dafs ferner *Camphercymol* bei der gleichen Behandlungsweise reichliche Mengen eines gasförmigen, mit rufsender Flamme

---

[1]) Ber. 29, 403. — [2]) Ber. 30, 1214.

brennenden Kohlenwasserstoffs (Propan?) und daneben ha
sächlich Toluol giebt, und dafs sich beim *Triphenylmethan*
gleich tiefe Spaltung beobachten läfst, indem dasselbe beim
handeln mit Jodwasserstoffsäure bei 280° nur Benzol, Toluol
deren Hydrogenisationsproducte liefert. *Campher* giebt
Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 auf
ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Jod
unter welchen letzteren Methyljodid und Isopropyljodid unzw
haft nachgewiesen wurden. *Suberyljodid* wird beim Erhitzen
concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 250° statt in Suberon (H
methylen) in Hexahydrotoluol übergeführt, und bei der Hy
genisation des Toluols erhält man neben dem Normalproduct
Hydrogenisation, dem Methylhexamethylen, noch Dimethylpe
methylen und Methylpentamethylen. Ebenso erhält man beim z
stündigen Erhitzen von reinem Heptanaphtenchlorid mit sta
Jodwasserstoffsäure auf 235 bis 245° neben Heptanaphten noch
methylpentamethylen. Beim Erhitzen mit 20 Vol. gesättigter
wasserstoffsäure auf 260 bis 285° gaben alle drei *Xylole* als S
tungsproduct Toluol in ziemlicher Menge. *Benzol* wurde nu
kleineren Mengen bei der Hydrogenisation von m- und p-Xylol b
achtet. In dem von aromatischen Kohlenwasserstoffen befr
Theile der drei Reactionsproducte fand sich ein Gemenge von Me
cyklohexan und methylirten Pentamethylenen. Bei dem zehnstünd
Erhitzen von *m-Dimethylcyklohexanchlorid* mit 10 Vol. Jodwa
stoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 250 bis 260° fanden sich n
dem m-Dimethylcyklohexan noch verschiedene Umwandlung
ducte bis zum Methylpentamethylen. *Pseudocumol* liefert be
Hydrogenisation ein Product, welches neben dem Nononap
1-2-4 resp. 1-2-4-Trimethylcyklohexan noch Kohlenwasser
enthält, welche von 80° an zu sieden beginnen. *Propylb*
wird bei der Hydrogenisation bei 270 bis 280° zum gröfsten
gespalten und nur zu geringem Theil in einen bei 140 bis
siedenden Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, verwandelt. Was die P
methylenderivate anbelangt, so verläuft die Reaction bei
β-Amidomethylpentamethylen und dem entsprechenden Jodi
einer 250° nicht übersteigenden Temperatur ohne Complic
unter Bildung von Methylpentamethylen. Das tertiäre
$(CH_2-, CH_2-)C(-CH_3, -NH_2)$ erleidet aber unter denselben
dingungen eine weit tiefere Umwandlung, indem es sogar in
Verbindung mit offener Kette übergeht. Bei dem Dimethylp
methylen deutet die Bildung niedriger siedender Producte w
auf Spaltung und Isomerisation hin. Condensationsproducte

stehen immer, wenn die Bedingungen der Reaction zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen günstig sind. Sie bestehen hauptsächlich aus zwei- und dreifach polymerisirten Naphtylenen, C_nH_{2n-2}. Nach den hier gemachten Beobachtungen erscheinen die Reactionen mit Jodwasserstoff denen mit Schwefelsäure und besonders denen mit Aluminiumchlorid analog, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet sind. Die Methylradicale werden theils abgespalten, theils umgestellt, theils aufgehäuft. Bei den gesättigten cyklischen Verbindungen sind aber noch einige ihnen eigenthümliche Bedingungen vorhanden, die in der Zusammensetzung ihrer Kerne liegen und bedeutend complicirteren Reactionen Platz geben können. So können sich z. B. Heptomethylenderivate in Methylhexamethylenderivate und diese letzteren in Pentamethylenverbindungen umwandeln. Aus den hier gemachten Beobachtungen sind noch zwei Schlufsfolgerungen anzuführen, nämlich: 1. die complicirten Seitenketten werden leichter als das Methyl abgespalten, und 2. die polymethylirten cyklischen Verbindungen werden desto leichter einer Abspaltung unterliegen, je mehr Methylgruppen sie enthalten. Bezüglich der Frage endlich, in welchem Momente der Hydrogenisation die Spaltungen und Isomerisationen auftreten, weist das Auftreten des Benzols bei der Reaction mit m-Xylol, sowie die Bildung des Toluols aus dem Cymol und den drei Xylolen und die Bildung der Methyl- und Isopropyljodide aus Campher bei 209° darauf hin, dafs eine Spaltung eintritt, bevor noch die Hydrogenisationsproducte gebildet sind. — Im Weiteren berichtete G. Markownikoff[1]) über *Methylcyklopentane verschiedenen Ursprunges und einige ihrer Derivate.* Er fand, dafs das von *ihm* und Konowaloff[2]), von einer reinen β-Methyladipinsäure ausgehend, dargestellte *Methylcyklopentan (Methylpentamethylen)* von Freer und Perkin jun.[3]) auch durch Reduction des Jodids β $C_5H_8J(CH_3)$ vom Siedep. 177 bis 179° und ebenso beim Erhitzen des Amido-β-methylpentamethylens mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 auf 250° erhalten wird. Das reine *Methylpentamethylen* siedet unter 742 mm Druck bei 71,5 bis 72°, hat das spec. Gew. $d\frac{0^0}{0^0}$ = 0,76829, $d\frac{20^0}{0^0}$ = 0,7508 und besitzt den Geruch von reinem Benzin; durch Beimischung hoch siedender Producte erhält es aber den Geruch des Petroleums. Es färbt sich mit Bromdämpfen; eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt schwer auf

[1]) Ber. 30, 1222. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, II, 125. — [3]) JB. f. 1888, S. 873 ff.

dasselbe ein. Durch rothe, rauchende Salpetersäure wird es hau sächlich zu Essigsäure oxydirt. Bei der Einwirkung von Salpet säure vom spec. Gew. 1,075 auf das Methylpentamethylen bei bis 120° entsteht vorzugsweise das tertiäre Nitroproduct und zw basische, noch nicht näher untersuchte Säuren. Beim Behand des Methylpentamethylens mit Brom und Aluminiumbromid w ein krystallinischer, unbeständiger, bei 120 bis 121° schmelzen Körper gewonnen, der wahrscheinlich mit der von Kijner Hexahydrobenzol erhaltenen, sowie auch mit der auf gleiche W aus Hexanaphten resp. Hexamethylen dargestellten Verbind identisch ist. Im Weiteren wies er darauf hin, daſs aus d Kohlenwasserstoff aus kaukasischer Naphta vom Siedep. 69 71°, welcher ein Chlorid von der Formel $C_6H_{11}Cl$ liefert, eine tiäre Nitroverbindung resp. ein Amin[1]) vom Siedep. 114° erhal wird, aus welchen man einen krystallinischen, bei etwa 1 siedenden Alkohol und einen ungesättigten, bei 73 bis 74° sied den Kohlenwasserstoff gewinnt. Beim Erhitzen des Amins starker Jodwasserstoffsäure entsteht neben viel Condensatio producten ein bei 68 bis 73° siedender Kohlenwasserstoff v spec. Gew. $d\frac{0^0}{0^0} = 0{,}7455$, $d\frac{20^0}{0^0} = 0{,}7268$, dessen Eigenschaf auf das Vorhandensein von Hexan in dem Reactionsprodu schlieſsen lassen. Neben der tertiären Nitroverbindung entst aus dem Naphtakohlenwasserstoff mit dem Siedep. 69 bis 71° geringerer Menge auch eine secundäre Nitroverbindung, de Reduction ein bei 120 bis 122° siedendes *Amin* vom spec. G $d\frac{0^0}{0} = 0{,}8179$ und $d\frac{20^0}{0^0} = 0{,}8006$ ergab. Das salzsaure S dieses Amins ist eine vaselinartige Masse. Das *Platindoppels* $(C_6H_{11}NH_3Cl)_2PtCl_4$, bildet aus mikroskopischen, dunkelgel Nädelchen bestehende, in Wasser ziemlich leicht lösliche D driten. Das *Golddoppelsalz*, $C_6H_{11}NH_3Cl.AuCl_3.H_2O$(?), krys lisirt in feinen, blaſsgelben, glänzenden, in Wasser, Alkohol Aether leicht löslichen Blättchen. Dieses Amin und die aus d selben gewonnenen Verbindungen erwiesen sich als identisch den aus der von Aschan aus kaustischer Naphta dargestel Säure $C_6H_{11}COOH$ erhaltenen Aminen und dessen entsprechen Derivaten, und ist also hiernach die von Aschan aus kaukasis Naphta gewonnene Säure $C_5H_{11}COOH$ als *Methylpentameth carbonsäure* anzusprechen. Schlieſslich fand Verfasser die Ans daſs Hexahydrobenzol nichts anderes als Methylpentamethylen auch dadurch bestätigt, daſs sowohl beim längeren Erhitzen

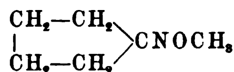
[1]) Siehe Markownikoff u. Konowaloff, Ber. 28, 1234.

Amidohexamethylen (Amidonaphten, Amidocyklohexan) mit verdünnter Jodwasserstoffsäure auf 250°, als auch beim elfstündigen Erhitzen von Chlorhexamethylen (Chlorcyklohexan) mit 5 Vol. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und etwas rothem Phosphor auf 250° Methylpentamethylen erhalten wird. Dagegen wurde weder beim Erhitzen von Amidohexanaphten mit rauchender Salzsäure im Ueberschufs auf 250°, noch bei dem 14 stündigen Erhitzen von reinem Chlorcyklohexan in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre auf 250 bis 270° die Bildung von Methylpentamethylen beobachtet, woraus zu schliefsen ist, dafs eine hohe Temperatur allein, sowie auch mit Hülfe von Salzsäure keine isomerisirende Wirkung auf Hexamethylenverbindungen ausübt.
Wt.

N. Kijner[1]) hat seine Untersuchung[2]) über die *Constitution des Hexahydrobenzols* fortgesetzt. Das *Hexahydrobenzol* wurde ebenso wie früher (l. c.) durch 24 stündiges Erhitzen von Benzol mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im geschlossenen Rohre auf 280° dargestellt und durch rothe Salpetersäure bei 0° gereinigt. Es destillirt unter 752 mm Druck bei 72 bis 73°. Es löst sich, wie auch N. Zelinsky[3]) angiebt, vollständig in rauchender Salpetersäure auf und verläuft die Reaction, wenn man nicht abkühlt und umschüttelt, so stürmisch, dafs eine Explosion entstehen kann. Gegenüber dem Hexahydrobenzol zeichnet sich das bei 81 bis 82° siedende, synthethische Hexamethylen nach den Angaben von v. Baeyer[4]) und Zelinsky (l. c.) durch seine Resistenz gegen kalte Salpetersäure aus, während das synthetische Methylpentamethylen von W. Markownikoff[5]) sich dem Hexahydrobenzol ähnlich verhält und auch ein Bromderivat vom Schmelzp. 124 bis 125° liefert, wie Verfasser es schon (l. c.) bei dem Hexahydrobenzol beschrieben hat. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol wies Verfasser nun die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Glutarsäure nach. Bei der Nitrirung von Hexahydrobenzol nach dem Verfahren von M. Konowaloff, durch 24 stündiges Erwärmen von Hexahydrobenzol (2 ccm) mit Salpetersäure (2 ccm) vom spec. Gew. 1,075 bei 15° im geschlossenen Rohre auf 100°, wurde die Bildung eines secundären Nitroproductes nicht nachgewiesen. Es hatte sich hierbei nur ein tertiäres Nitroproduct von der Formel $C_6H_{11}NO_2$ gebildet, welches in Alkalien nicht löslich ist. Der

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 364. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 375. — [3]) Dieser JB., S. 1723. — [4]) Ann. Chem. 278, 88. — [5]) Dieser JB., S. 1728.

Siedepunkt dieses Nitroproductes fällt mit dem eines Markownikoff und Konowaloff[1]) aus einem Naphtakoh wasserstoff vom Siedep. 70° erhaltenen Nitroproductes zusamm welchem dieselben die Constitution



zuerkennen. Bei der Nitrirung von synthetischem Methylpe methylen bei 115 bis 120° erhielt Markownikoff (l. c.) ein tiäres Nitroproduct und eine zweibasische Säure. Hiernach gl Verfasser mit genügender Sicherheit behaupten zu können, Hexahydrobenzol und Methylpentamethylen identisch sind. Fe glaubt Verfasser annehmen zu müssen, dafs bei der Hydri von Benzol sich nicht nur Methylpentamethylen, sondern gle zeitig auch Hexamethylen bildet. W

P. N. Raikow. Ueber die Condensation des Acetons d Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid[2]). — Verfasser beric dafs reines Aceton sich bei längerem Kochen mit viel trocke Zinkchlorid auf dem Sandbade am Rückflufskühler zunächst und dann dunkelbraun färbt. Nach etwa 20 stündigem Ko scheidet sich ein gelbliches Oel ab, das nach mehrtägigem Ko unter erneutem Zusatz von Zinkchlorid vollständig dickflüssig Bei der fractionirten Destillation eines Oeles von mittlerer sistenz wurden bei 161 bis 162° und bei 251 bis 252° zwei F tionen erhalten, welche einen Procentgehalt von 87,5 C und 11 bezw. 88 C und 12 H aufwiesen und demnach sauerstofffrei w Diese Analysenresultate stimmen besser mit den Zahlen für pene, $C_{10}H_{16}$, als mit denen für Mesitylen, C_9H_{12}, überein. fasser setzt die Untersuchung fort. K

O. Wallach[3]) hat seine Untersuchungen[4]) über *Condensationsproducte cyklischer Ketone* fortgesetzt. Er wies darauf dafs, wenn man in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas g tigtes Pentanon in einem verschlossenen Gefäfs zwei bis Wochen sich selbst überläfst, das Reactionsproduct nach Ve dieser Zeit mit Wasser versetzt, die Salzsäure mit Soda neu sirt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, in das Destillat verändertes Pentanon und *Bicyklo-Penten-Pentanon*, $C_{10}H_{14}O$, geht, während der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rücks bei der Extraction mit Aether eine Verbindung von der Fo $C_{15}H_{18}$ liefert, welche als *Triscyklo-Trimethylenbenzol* anzuspre

[1]) Ber. 28, 1236. — [2]) Ber. 30, 905. — [3]) Daselbst, S. 1094. — f. 1896, S. 1531.

ist. Dieses *Triscyklo-Trimethylenbenzol*, $C_{15}H_{18}$, siedet unter 13 mm Druck bei 180 bis 200° und bildet bei 96 bis 97° schmelzende, farblose, spröde Krystalle. Es ist durch Condensation von 3 Mol. Pentanon nach der Gleichung $3 C_5H_8O = 3 H_2O + C_{15}H_{18}$ entstanden und zwar derart, dafs ein Benzolkern gebildet ist, in welchem alle Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, indem immer je zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch drei Methylengruppen verbunden sind. Das Triscyklo-Trimethylenbenzol besteht demnach aus vier in einander hängenden Ringen, von denen der mittlere ein Sechsring, die drei anderen Fünfringe sind. *Wt.*

E. Knoevenagel. Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe [1]). — Auf den theoretischen Theil dieser ebenso interessanten wie ausführlichen Abhandlung kann hier nicht näher eingegangen, auch wegen der Einzelheiten des experimentellen Theiles mufs auf das Original verwiesen werden. Nach einer längeren Einleitung wird über folgende Arbeiten berichtet:

E. Knoevenagel und A. Schürenberg. Ueber die Constitution der Cyklohexenone aus 1,5-Diketonen [2]). — Die betreffenden Cyklohexenone verhalten sich nicht wie Alkohole, sondern wie Ketone, sie lassen sich mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht verestern und durch Phenylisocyanat nicht in Phenylurethane überführen. Dagegen liefsen sich das *Oxim* und das *Phenylurethan* des *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenons-5* leicht darstellen. Ersteres schmilzt bei 117 bis 118°, sein *Benzoylderivat* bei 155°, letzteres ist leicht zersetzlich und schmilzt bei etwa 60°. *Triphenylcarbinol* gab mit Phenylisocyanat ebenfalls kein Urethan, dagegen liefsen sich aus *Trimethylcarbinol* und aus *m-Methyldihydroresorcin* [3]) Urethane erhalten. Das *Phenylurethan des Trimethylcarbinols*, $C_{11}H_{15}O_2N$, schmilzt bei 136°, dasjenige des *m-Methyldihydroresorcins* bei 96 bis 97°. Letzteres wird durch Wasser in *Methyldihydroresorcin* und Carbanilid zersetzt. *Se.*

E. Knoevenagel und J. Tübben. Ueber die Hydrirungsstufen des Toluols [4]). — Aus dem früher als Cyklohexenol beschriebenen Alkohol [5]) wurde durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und Reduction des hierbei wahrscheinlich gebildeten, aber nicht isolirten Jodhydrins mit Zinkstaub das *cis-Methyl-1-cyklohexanol-5 (Hexahydro-m-kresol)*, corr. Siedep. 174 bis 175° unter 760 mm Druck, erhalten. Von Derivaten des *Hexa-*

---

[1]) Ann. Chem. **297**, 113—203. — [2]) Daselbst, S. 138—149; vgl. daselbst **281**, 25; **288**, 321; **289**, 131. — [3]) Daselbst **289**, 141. — [4]) Daselbst **297**, 150—160. — [5]) Daselbst **289**, 141.

hydro-m-kresols wurden folgende dargestellt: Der *Acetyl* (Siedep. 193 bis 194° unter 754 mm Druck), das *Phenylure* (Schmelzp. 91°), das *Chlorid (Methyl-1-chlor-5-cyklohe* Siedep. 56 bis 57° unter 10 mm Druck, das *Bromid (Me 1-brom-5-cyklohexan)*, Siedep. 70 bis 71° unter 10 mm D und das *Jodid (Methyl-1-jod-5-cyklohexan)* [1], Siedep. 8 83° unter 10 mm Druck. Durch Oxydation mit Chroms mischung entsteht aus dem cis-Methylcyklohexanol das *Meth cyklohexanon-5* [2]) (corr. Siedep. 169 bis 170° unter 76 Druck), durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid das *Me cyklohexan (Tetrahydrotoluol)*, corr. Siedep. 105 bis 106° 760 mm Druck, welches mit dem früher irrthümlich als *Dih toluol* [3]) bezeichneten, von Wallach als *Hydrotoluol* [4]) beschrieb Körper identisch ist. Das *Dibromid des Methylcyklohexens* s unter 20 mm Druck bei 117 bis 118°. Endlich wurde aus Jodid des Cyklohexanols (siehe oben) durch Reduction mit Z staub und Eisessig das *Methylcyklohexan (Hexahydrotoluol)* [5]), Siedep. 103° unter 760 mm Druck, gewonnen.

E. Knoevenagel und Mac Garvey. Ueber die Hydriru stufen des m-Xylols [6]). — Analog der vorhergehenden Arbeit wu dargestellt: *cis-Dimethyl-1-3-cyklohexanol-5 (Hexahydro-1-3-5- nol)*, corr. Siedep. 187 bis 187,5° unter 760 mm Druck, d *Acetylester*, corr. Siedep. 201 bis 202° unter 760 mm D *Phenylurethan* (Schmelzp. 110°), *Bromid*, Siedep. 67 bis unter 6 mm Druck, bei gewöhnlichem Druck unter geringer setzung 185 bis 190°, und *Jodid*, Siedep. 92 bis 93° unter 1 Druck, ferner das *Dimethyl-1-3-cyklohexanon-5*, corr. Siedep. bis 182° unter 760 mm Druck, dessen *Semicarbazon*, Schm 190 bis 191°, und *Oxim*, Schmelzp. 73°; das *Δ_5-Dimethyl cyklohexen (Tetrahydro-m-xylol)*, corr. Siedep. 124 bis 125° 760 mm Druck, und dessen *Dibromid*, Siedep. 105 bis 107° 6 mm Druck, endlich das *Dimethyl-1-3-cyklohexan (Hexahyd xylol)*, corr. Siedep. 120° unter 760 mm Druck.

E. Knoevenagel und G. Wiedemann. Ueber symmetri Menthol [7]). — Ausgehend von dem früher als Tetrahydro 5-carvacrol [8]) beschriebenen Alkohol (in Wirklichkeit *Hexah carvacrol*) wurden nach bekannten Verfahren dargestellt:

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. **289**, 337 (Wallach). — [2]) Vgl. Wallach. da Einhorn und Ehret, daselbst **295**, 175; Tiemann und Schmidt **29**, 903; **30**, 23. — [3]) Ann. Chem. **289**, 153. — [4]) Daselbst, S. 4 [5]) Ber. **29**, 731 (Methylhexamethylen). — [6]) Ann. Chem. **297**, 160—1 [7]) Daselbst, S. 169—174. — [8]) Daselbst **289**, 146.

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5 (cis-s-Menthol) [1]), corr. Siedep. 226 bis 227° unter 760 mm Druck, dessen *Acetylderivat (s-Menthylacetat)*, Siedep. 235 bis 236° unter 752 mm Druck, *Phenylurethan*, Schmelzp. 88°, *Chlorid (s-Menthylchlorid)*, Siedep. 94 bis 96° unter 12 mm Druck, *Bromid (s-Menthylbromid)*, Siedep. 104 bis 106° unter 12 mm Druck, und *Jodid (s-Menthyljodid)*, Siedep. 133 bis 134° unter 12 mm Druck; ferner das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5 (s-Menthon)*, corr. Siedep. 122°, und dessen *Semicarbazon;* sowie das *Semicarbazon* des *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenons-5 (s-Menthenon)*, Schmelzpunkt des Semicarbazons 166 bis 167°; das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen (m-Menthen)*, corr. Siedep. 169 bis 170° unter 746 mm Druck, und dessen *Dibromid (m-Menthendibromid)*, Siedep. 153 bis 155° unter 19 mm Druck; endlich das *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexan (m-Menthan)*, Siedep. 167 bis 168° unter 756 mm Druck. *Se.*

E. Knoevenagel und K. Wedemeyer. Berichtigung über Tetrahydrophenole und Dihydrobenzole [2]). — Das Ergebnifs dieser Arbeit, bei der gröfstentheils frühere Versuche wiederholt und früher beschriebene Verbindungen von neuem analysirt wurden, ist, dafs die früher als *Tetrahydrophenole* beschriebenen Körper [3]) in Wirklichkeit als *Hexahydrophenole* und zwar als deren *Trans-Modificationen* aufzufassen sind. *Se.*

E. Knoevenagel und C. Fischer. Synthese und Constitution des Isophorons [4]). — Aus *Mesityloxyd* und *Acetessigester* wurde durch Reduction mit Natrium und Alkohol das *Trimethyl-1-3-3-cyklohexenon-5 (Isophoron)* gewonnen, welches mit dem von Fittig als *Phoron* [5]), von Kerp als *Isophoron* [6]) bezeichneten Körper identisch war. Aus dem Trimethylcyklohexenon wurden folgende neue Derivate dargestellt: durch Reduction mit Natrium und Alkohol das *trans-Dihydroisophorol (trans-Trimethyl-1-3-3-cyklohexanol)*, Schmelzp. 34,5°, sowie durch Behandlung des rohen Hexanols mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub das *cis-Dihydroisophorol*, corr. Siedep. 202 bis 204°. Beide Dihydroisophorole geben dasselbe Acetylderivat (Siedep. 209 bis 210°), ferner bei der Oxydation mit Chromsäuremischung dasselbe *Dihydroisophoron* (corr. Siedep. 188,5 bis 189,5° unter 760 mm Druck), bei der Behandlung mit Phosphor-

[1]) Dieses Menthol mit symmetrischer Stellung der Substituenten wird von Knoevenagel wegen seiner Beziehung zu Menthol und Carvomenthol als *s-Menthol* bezeichnet. — [2]) Ann. Chem. **297**, 175—185. — [3]) Daselbst **289**, 132—141. — [4]) Daselbst **297**, 185—203. — [5]) JB. f. 1859, S. 344, 346; f. 1866, S. 310. — [6]) JB. f. 1872, S. 784; Ann. Chem. **290**, 123 (Kerp).

säureanhydrid dasselbe *Trimethyl-1-3-3-cyklohexen* (corr. Siedep. 139 bis 141° unter 760 mm Druck), welches wahrscheinlich mit dem *i-Geraniolen* [1]) identisch ist. Endlich wurde noch das *cis-Dihydroisophorol* in sein *Jodid* (Siedep. 97 bis 98° unter 12 mm Druck) übergeführt und aus diesem durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das *Trimethyl-1-3-3-cyklohexan* (corr. Siedep. 137 bis 138° unter 760 mm Druck) dargestellt. *Se.*

J. Meikle. Benzene, Toluene and other Products from Minerals Oils and Liquid Tars; Impts. in Obtaining [2]). Engl. Pat. Nr. 23649 vom 24. Oct. 1896. — Das Oel wird vermittelst eines Dampfinjectors in eine rothglühenden Koks oder ähnliches Material enthaltende Retorte gebracht und das resultirende Gasgemisch zur Verdichtung des Benzols und Toluols durch geeignete Condensatoren geleitet. *Th.*

G. Schultz. Benzol and similar Hydrocarbons, Improved Process for obtaining [Decomposition of Tar Oils by Heat.] [3]). Engl. Pat. Nr. 26771 vom 25. Nov. 1896. — Die nach Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer verbleibenden öligen Rückstände werden in hoch erhitzte Retorten oder heiſse Koksöfen, welche vortheilhaft mit einer Saugvorrichtung versehen sind, eingeführt. Die Dämpfe werden auf die gewöhnliche Weise condensirt und das Condensat auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe verarbeitet. *Th.*

A. Gawalowski. Unterscheidung des Steinkohlenbenzols vom Petroleumbenzin [4]). — Pikrinsäure löst sich nach Angaben des Verfassers in Benzol mit intensiv gelber Farbe, während sie in Petroleumbenzin sich nur gering löst und somit die Lösung nahezu farblos erscheint. Aus einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure in Benzol kann sie durch das gleiche Volumen Petroleumbenzin krystallinisch ausgefällt werden. *Tr.*

S. Forell [5]) veröffentlichte die unten folgenden Tabellen über die *Destillationsproducte von technisch reinem Benzol und seinen Homologen, sowie von technischen, 90- und 50 proc. Benzolen und einigen Mischungen von Benzol, Toluol und Xylol.* Die Destillationen wurden derart ausgeführt, daſs die ganze Quecksilbersäule von den Dämpfen umspült wurde. Jede Destillation wurde mit 100 ccm in derselben Zeit (16 bis 17 Minuten) und bei einem Barometerstande von 738 mm ausgeführt. Das ge-

---

[1]) Vgl. Tiemann und Semmler, Ber. 26, 2727. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 905. — [3]) Daselbst, S. 905. — [4]) Pharm. Post 30, 174. — [5]) Chemikerzeit. 21, 393—394.

brauchte Benzol siedete unter 734 mm Druck bei 79°, unter 738 mm Druck bei 79,2° und unter 743 mm Druck bei 79,4°. Das Zeichen × in den folgenden Tabellen bedeutet die Temperatur, bei welcher sich der erste Tropfen am Ende des Kühlers zeigte. In der Tabelle I. finden sich die Destillationspunkte der angewendeten Producte; der Vorlauf besteht bekanntlich hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff. In den Tabellen II. und III. findet sich neben jeder Benzolsorte die Mischung, welche die Zusammensetzung des Benzols angiebt. Tabelle IV. endlich enthält die Destillationspunkte von verschiedenen Mischungen Benzol und Toluol.

Tabelle I.

Vorlauf Grad	Benzol	Toluol	Leicht-Xylol	Schwer-Xylol	p-Xylol	m-Xylol	o-Xylol
44 ×	78,6 ×	109,4 ×	136 ×	137,2 ×	138 ×	138,6 ×	142,5 ×
50 : 55	79 : 4	109,8 : 5	137 : 9	138 : 5	138,3 : 100	139 : 15	143 : 14
55 : 60	79,2 : 100	110,2 : 100	138 : 34	139 : 44	—	139,2 : 65	143,4 : 60
60 : 74	—	—	139 : 88	140 : 96	—	139,4 : 95	143,8 : 96
70 : 90	—	—	139,5 : 100	140,4 : 100	—	139,8 : 100	144 : 100
80 : 100	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.

Temperatur Grad	Benzol, 90 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 81 Toluol 15 Xylol 3	Benzol, 90 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 1 Benzol 78 Toluol 20 Xylol 1	Benzol, 90 proc., aus Schlesien	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,25 Benzol 80 Toluol 17 Xylol 2,75
78	×	×	×	×	—	—
79	—	—	1	1	—	—
80	2	3	3	3	—	—
81	9	11	10	9	×	×
82	30	33	25	23	15	14
83	45	48	35	36	38	34
84	58	59	47	48	51	48
85	65	67	55	56	61	58
87	74	75	67	68	69	68
90	82	82	76	77	78	78
95	88	88	85	85	84	84

Temperatur Grad	Benzol, 90 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Vorlauf 1, Benzol 81, Toluol 15, Xylol 3	Benzol, 90 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 1, Benzol 78, Toluol 20, Xylol 1	Benzol, 90 proc., aus Schlesien	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,25, Benzol 80, Toluol 17, Xylol 2,75
100	92	91	89	89	89	89
105	94	93	92	92	92	91
110	96	95	96	96	94	94
113	—	—	—	100	—	—
114	—	—	100	—	—	—
115	—	—	—	—	96	96
119	100	—	—	—	100	—
120	—	100	—	—	—	100

Tabelle III.

Temperatur Grad	Benzol, 50 proc., aus Belgien	Mischung in Procenten: Benzol 40, Toluol 48, Xylol 11, Cumol 1	Benzol, 5 proc., aus England	Mischung in Procenten: Vorlauf 0,5, Benzol 46,5, Toluol 47, Xylol 6
86	—	—	×	×
88	—	—	3	2
89	×	×	5	4
90	2	2	12	11
92	13	11	23	23
94	23	23	32	33
96	32	32	42	43
98	43	41	48	49
100	49	48	54	55
102	54	53	58	60
104	59	57	63	64
106	64	61	67	68
108	67	66	72	72
110	71	70	76	76
115	81	80	88	88
120	89	89	94	94
125	93	93	98	98
127	—	—	100	100
130	96	96	—	—
135	100	100	—	—

Tabelle IV.

Temperatur Grad	Benzol 90 Toluol 10	Benzol 80 Toluol 20	Benzol 70 Toluol 30	Benzol 50 Toluol 50	Benzol 30 Toluol 70	Benzol 10 Toluol 90
79,2	×	—	—	—	—	—
80	3	×	—	—	—	—
81	31	3	—	—	—	—
82	60	10	×	—	—	—
83	72	34	3	—	—	—
84	80	49	11	—	—	—
85	84	58	28	—	—	—
86	87	65	40	×	—	—
87	89	70	50	3	—	—
88	91	—	59	6	—	—
90	93	79	66	24	—	—
92	—	—	72	38	×	—
94	—	85	—	49	4	—
96	97	—	80	56	16	—
98	—	—	83	63	28	—
100	100	91	86	68	41	—
102	—	—	88	74	50	×
105	—	94	91	81	63	17
106	—	—	—	83	68	27
107	—	—	—	—	73	37
108	—	100	95	89	78	48
109	—	—	100	93	85	62
110	—	—	—	100	100	110,1°: 100

Wt.

Max Haissig. Ueber Dichten von Benzol- und Toluolmischungen[1]). — Verfasser giebt eine zur Prüfung von Handelsbenzolen bestimmte Tabelle, welche die Dichten von Benzol- und Toluolmischungen in Intervallen von $2^1/_2$ Proc. bei 17,5° C. enthält. Die Differenzen der specifischen Gewichte betragen bei angegebenen Procentdifferenzen im Mittel 0,00034. *Th.*

H. Biltz[2]) hat seine Untersuchung[3]) über die bei der Einwirkung von Benzol auf Chloral entstehenden *phenylirten Aethan- und Aethylenderivate* fortgesetzt. Die Einwirkung von Benzol auf Chloral geschah in der Weise, dafs in ein auf etwa 60° erwärmtes Gemisch von Benzol (1000 g), Schwefelkohlenstoff (300 g) und Chloral (60 g) aus Aluminium bereitetes, reines, fein gepulvertes Aluminiumchlorid (60 g) in Portionen von 3 bis 5 g eingetragen

[1]) Chemikerzeit. 21, 939. — [2]) Ann. Chem. 296, 219. — [3]) Ber. 26, 1952.

und nach Beendigung des Eintragens die Masse noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler gekocht wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Masse mit dem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt, die von der wässerigen Schicht getrennte Benzollösung getrocknet und durch Abdestilliren bis auf 100 bis 130 ccm eingeengt. Beim Stehen schieden sich aus der Lösung Krystalle ab, welche aus dem von B. Anschütz[1]) beschriebenen *Tetraphenyläthan*, *Tetraphenyläthylen* und *Triphenylmethan* bestehen. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung ergab bei der fractionirten Destillation zwischen 200 und 340° im Wesentlichen bei 80° schmelzendes *Diphenyldichloräthylen* und zwischen 340 und 355° im Wesentlichen bei 136° schmelzenden *Triphenylvinylalkohol* neben geringen Mengen öliger Producte. Aus den um 400° siedenden Destillationsproducten wurde noch eine geringe Menge einer bei 232 bis 233° schmelzenden Verbindung gewonnen. Schliefslich fanden sich in den letzten Mutterlaugen noch neben viel *Diphenyldichloräthylen* wesentlich *Diphenylmethan*, *Triphenylmethan*, *Benzoësäure und Phenyldichloräthylen*. Das *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln, die sich im polarisirten Lichte als rhombisch erwiesen mit Axenaustritt auf einem Pinakoid. Es fand sich an den Krystallen eine Andeutung von prismatischer Spaltbarkeit. Beobachtete Formen sind: Prisma, Pinakoid und flaches Doma. Der Siedepunkt des Tetraphenyläthans liegt bei 379 bis 383° (corr.), der Schmelzpunkt wurde bei 207,5° (uncorr.) gefunden. Die krystallographische Untersuchung ergab, dafs das aus Chloral hier gewonnene Tetraphenyläthan mit dem von Anschütz (l. c.) bei verschiedenen Reactionen erhaltenen, symmetrischen Tetraphenyläthan identisch ist. Bei der Nitrirung von Tetraphenyläthan (10 g) mit rauchender Salpetersäure erhält man *Tetra-p-nitrotetraphenyläthan*, $(NO_2C_6H_4)_2CH-CH(C_6H_4NO_2)_2$, welches aus Anilin krystallisirt orangegefärbte, 4 Mol. Krystallanilin enthaltende rhomboëdrische Krystalle bildet. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich beim schnellen Abkühlen in monoklinen, farblosen Nadeln aus, welche kein Krystallanilin enthalten. Läfst man diese anilinfreien Krystalle einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung, so wandeln sie sich nach und nach vollständig in die rhomboëdrische Form der anilinhaltigen Verbindung um. Aus Nitrobenzol wird das Tetranitrotetraphenyläthan in säulenförmigen Krystallen von prismatischem Habitus mit theils vierseitigem,

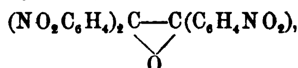
[1]) Ann. Chem. 235, 196; JB. f. 1886, S. 506 ff.

theils sechsseitigem Umrifs und einer schiefen Endfläche erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 300° (uncorr.) und ist aufserordentlich beständig. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es das in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 184 bis 185° krystallisirende, von Staedel[1]) schon beschriebene *Dinitrobenzophenon*, welches bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in das schon von H. Wichelhaus[2]) beschriebene *Di-p-amidobenzophenon* vom Schmelzp. 237° übergeht. Dasselbe bildet nadelförmige, stark glänzende, sechsseitige Prismen mit lebhafter Doppelbrechung und Totalreflexion an den Seitenkanten. Das *Di-p-diamidobenzophenonsulfat*, $CO(C_6H_4NH_2)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt in feinen Blättchen. Durch Zinn und Salzsäure wird das Tetranitrotetraphenyläthan zu *Tetraamidotetraphenyläthan*, $(NH_2C_6H_4)_2CH$ $-CH(C_6H_4NH_2)_2$, reducirt, welches monokline, braune, bei 264° (uncorr.) schmelzende Prismen bildet. Das *Zinnchloriddoppelsalz*, $(C_6H_4NH_2 . HCl)_4 C_2H_2 . SnCl_4$, krystallisirt in schönen, glasglänzenden Nädelchen. Das *Tetraacetyltetraamidotetraphenyläthan*, $(CH_3CONHC_6H_4)_2CH-CH(C_6H_4NHCOCH_3)_2$, durch fünfstündiges Kochen von Tetraamidotetraphenyläthan mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet kleine, farblose, bei 336 bis 337° schmelzende, in Alkohol unlösliche Krystalle. Das Tetraamidotetraphenyläthan läfst sich leicht diazotiren und giebt mit Aminen und Phenolen substantive Azofarbstoffe. Sein Combinationsproduct mit β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure (Broenner) ist ein prächtiges Dunkelgoldgelb, die Combination mit β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure (Schaeffer) ein leuchtendes Kupferroth, die Combination mit β_1-Naphtol-β_2-β_3-disulfosäure (R-Säure) ein in Wasser leicht lösliches Carminroth. — Das neben dem Tetraphenyläthan sich findende *Tetraphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Benzol in monoklinen, dünnen, tafelförmigen, stark lichtbrechenden, bei 221° (uncorr.) schmelzenden Krystallen mit Prisma, Pinakoid und oben einer domatischen Abstumpfung. Die beiden Enden sind häufig nicht gleich ausgebildet. Der Auslöschungswinkel ist gering; auf der Hauptquerfläche findet stumpfer Bisectrixaustritt statt. Beim Behandeln einer Lösung von Tetraphenyläthylen (1 g) in Tetrachlorkohlenstoff (15 g) mit Brom (3 bis 4 ccm) erhält man *Tetra-p-bromtetraphenyläthylen*, $(BrC_6H_4)_2C$ $=C(C_6H_4Br)_2$, in flachen, in Benzol sehr leicht, in Tetrachlor-

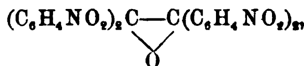
---

[1]) Ber. 23, 2578; JB. f. 1890, S. 832. — [2]) Ber. 19, 110; JB. f. 1886, S. 891.

kohlenstoff leicht, in Eisessig schwer, in Alkohol nicht löslichen, bei 248 bis 249° (uncorr.) schmelzenden Nadeln mit einem schmalen Prisma und breitem Pinakoid von niedriger Doppelbrechung mit domatischen Endflächen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es das schon von C. Hoffmann[1]) und M. Schoepff[2]) beschriebene, in dünnen glänzenden Tafeln von sechsseitigem Umrifs mit gerader Auslöschung und niedriger Doppelbrechung krystallisirende, bei 173 bis 173,5° (uncorr.) schmelzende *Dibrombenzophenon*, dessen *Hydrazon* bei 134° schmilzt, während Schoepff (l. c.) für dasselbe den Schmelzp. 138° angiebt. Eine Reduction des Tetrabromtetraphenyläthylens gelang weder mit Alkohol und Natrium, noch durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Durch rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 wird das Tetraphenyläthylen zu *Tetranitrotetraphenyläthylen*, $(NO_2C_6H_4)_2C{=}C(C_6H_4NO_2)_2$, oxydirt, welches bei etwa 100° schmilzt und in Nitrobenzol und Benzol sehr leicht, in Eisessig und Alkohol weniger leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich ist. Bei der Oxydation des Tetranitrotetraphenyläthylens in Eisessiglösung mit Chromsäure erhält man *Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd* in wohlausgebildeten, *über* 260° schmelzenden Nädelchen und daneben in kleinen, bei etwa 180° schmelzenden Blättchen krystallisirendes *Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd*. Das *Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd (Tetranitro-α-benzpinakolin)*:


$(NO_2C_6H_4)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2$ (mit O-Brücke)

ist in siedendem Eisessig schwer, in kaltem Eisessig kaum löslich und fällt aus dieser Lösung in langen, säulenförmigen, oft sichelförmig gebogenen, farblosen oder schwach gelbstichigen, an einem Ende durch eine schiefliegende Fläche abgestutzten, triklinen, bei 294° (uncorr.) schmelzenden Krystallen aus. Das nach der Paalschen[3]) Vorschrift dargestellte, in dünnen, weifsen, bei 199° schmelzenden Nadeln krystallisirende α-Benzpinakolin liefert bei der Nitrirung nicht dieses Tetranitro-α-benzpinakolin, sondern unter Umlagerung in β-Benzpinakolin das *Tetranitro-β-benzpinakolin*:

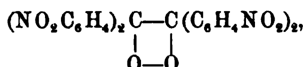

$(C_6H_4NO_2)_2C{-}C(C_6H_4NO_2)_2$ (mit O-Brücke)

welches nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Die Verbindung schmilzt bei 100 bis 150° und färbt sich in

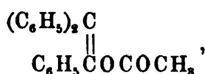
---

[1]) Ann. Chem. 264, 162; JB. f. 1891, S. 1225 f. — [2]) Ber. 24, 3767; JB. f. 1891, S. 747 ff. — [3]) Ber. 17, 912; JB. f. 1884, S. 1053.

alkoholischer Lösung beim Versetzen mit etwas alkoholischem Kali tief violett; der Farbton geht bald in violettroth über und wird schliefslich bräunlich. Das *Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd*:

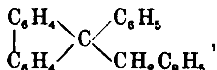


krystallisirt aus Eisessig in kleinen, wahrscheinlich triklinen, bei 180° schmelzenden Blättchen von starkem Diamantglanz, schwach gelblicher Farbe und rhombischem Umrifs. Es ist löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigäther, ziemlich löslich in kochendem, sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in siedendem Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung mit gelber Farbe. Aus Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd läfst es sich durch Oxydation nicht gewinnen, es ist also ein primäres Product einer stärkeren Oxydation des Tetranitrotetraphenyläthylens. — Das ferner bei der Einwirkung von Benzol auf Chloral entstehende *Diphenyldichloräthylen*, $(C_6H_5)_2C{=}CCl_2$, krystallisirt aus Benzol in sehr flachen, monoklinen Tafeln, schmilzt bei 80° und siedet bei 315° (uncorr.) und bei 336° (corr.). Beim Erwärmen desselben mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine interessante Farbenreaction ein. Die Mischung färbt sich erst gelb, dann schön dunkelgrün, später durch Violett schwarz und schliefslich bleibt nahe dem Siedepunkte der Schwefelsäure ein mattes Braunroth. Vom Diphenyldichloräthylen lassen sich leicht ein Brom- und ein Chloradditionsproduct darstellen. — Der neben dem Diphenyldichloräthylen unter den Einwirkungsproducten von Benzol auf Chloral sich findende *Triphenylvinylalkohol*, $C_{20}H_{16}O$, wird aus Alkohol krystallisirt in seideglänzenden, bei 136° (uncorr.) schmelzenden, in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter löslichen, monoklinen Krystallen erhalten, welche durch Vorwalten eines Klinopinakoids und Prismas tafelförmig sind. Bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und ebenso auch mit Chromsäure liefert er Benzophenon und Benzoësäure. Durch fünfstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (5 Thle.) und Natriumacetat (1 Thl.) wird der Triphenylvinylalkohol (1 Thl.) in *Triphenylvinylacetat*,



übergeführt, welches in monoklinen, prismatischen, bei 104,5 bis 105,5° schmelzenden Krystallen mit ziemlich starkem Ausdehnungswinkel und schiefer, spitzer, pyramidaler Endigung erhalten wird.

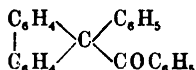
Durch Brom wird der Triphenylvinylalkohol in *Tribromphenyltribromäthan*, $(BrC_6H_4)_3C_2Br$, umgewandelt, welches in sehr kleinen, feinen, beiderseits spitz zulaufenden, bei 245° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Gegen Reductionsmittel ist der Triphenylvinylalkohol recht beständig. Durch Natrium und Alkohol wird er nur unvollkommen reducirt, während ein Theil in Diphenylmethan und Benzoësäure gespalten wird. Beim achtstündigen Erhitzen mit 50 proc. Jodwasserstoffsäure (7 ccm) und rothem Phosphor (0,3 g) wird er (0,5 g) in das *unsymmetrische Triphenyläthan*, $(C_6H_5)_2HC-CH_2-C_6H_5$, übergeführt, welches bei 53,5 bis 54,5° schmelzende, farblose, dünne, bisweilen radial gruppirte monokline Blättchen von lebhaften Polarisationsfarben bildet. Beim Nitriren giebt das Triphenyläthan einen Nitrokörper, welcher in Nitrobenzol, Eisessig und Anilin leicht, in Aether schwer löslich ist, aber nicht in Krystallen zu gewinnen war. Beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat verwandelt sich der Triphenylvinylalkohol in *Phenylbenzoinäthyläther*, $C_6H_5COC[(C_6H_5)_2, OC_2H_5]$, welcher farblose, wohl ausgebildete, rhombische Krystalle mit zwei prismatischen Formen (Prisma, Doma), einem Pinakoid und der Pyramide bildet und durch Alkali in Benzoësäure und Benzhydroäthyläther, $(C_6H_5)_2C(-H, -OC_2H_5)$, vom Siedep. 286 bis 288° gespalten wird. — Ein Versuch, vom Triphenyläthylamin, $(C_6H_5)_3C-CH_2-NH_2$, durch Diazotiren zum Triphenyläthylalkohol und von diesem durch Reduction zu dem mit dem oben beschriebenen Triphenyläthan stellungsisomeren, benachbarten Triphenyläthan, $(C_6H_5)_3CCH_3$, zu gelangen, blieb erfolglos. — Die aus den höchst siedenden Antheilen des Reactionsproductes von Benzol auf Chloral gewonnene, bei 233° schmelzende, und in feinen, anscheinend rhombischen, seideglänzenden, langen Nädelchen krystallisirende Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem von M. Hanriot und O. Saint Pierre [1]) erhaltenen Reactionsproducte eines Körpers, welcher von ihnen aus Triphenylmethankalium und Benzoylchlorid dargestellt wurde und die Zusammensetzung eines Benzylphenyldiphenylenmethans,



zu besitzen scheint. Bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure liefert die Verbindung vom Schmelzp. 233° einen bei 167,5 bis 168,5° schmelzenden Körper, welcher farblose, monokline Krystalle von säulenförmigem Habitus darstellt und nach

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 774; JB. f. 1889, S. 745 f.

Obigem mit der von Hanriot und Saint Pierre aus Triphenylmethankalium und Benzoylchlorid dargestellten Verbindung



identisch wäre. — In den bei der Chloral-Benzolreaction entstehenden öligen Mutterlaugen endlich wurde noch das Vorhandensein von Benzoësäure, von Phenyldichloräthylen, $C_6H_5HC-CCl_2$, vom Siedep. 225°, ferner von Diphenylmethan vom Siedep. 261 bis 262° und dem Schmelzp. 27 bis 28°, von Diphenyldichloräthylen und endlich von Triphenylmethan vom Schmelzp. 93 bis 94° nachgewiesen. Die Hauptbestandtheile der Mutterlauge sind jedenfalls Diphenyldichloräthylen und Diphenylmethan; in etwas geringerer Menge findet sich Phenyldichloräthylen; noch geringer ist der Gehalt an Triphenylmethan, und von Benzoësäure ist nur eine sehr kleine Menge in der Mutterlauge enthalten. — Im Weiteren berichtete H. Biltz[1]) über die *Halogenaddition phenylirter und halogenisirter Aethylenderivate.* Im Hinblick darauf, dafs das oben beschriebene Tetraphenyläthylen kein Bromadditionsproduct liefert, stellte er, um festzustellen, ob die negative Natur der Phenylgruppe allein zur Erklärung für diese auffallende Indifferenz ausreicht, oder ob auch ihre Raumerfüllung dabei in Betracht kommt, eine Reihe von Versuchen mit nahestehenden Aethylenverbindungen an, welche weniger Phenylgruppen, dafür aber ein oder einige Chloratome an den Aethylenkohlenstoffatomen haben. Falls diese, oder einige von ihnen, dieselbe Unfähigkeit, Brom zu addiren, zeigten, war bewiesen, dafs auch beim Tetraphenyläthylen nur die Stellung der Substituenten in der Spannungsreihe zur Erklärung der beobachteten Thatsache ausreicht. Es zeigte sich aber, dafs alle untersuchten Verbindungen, Körper mit drei, zwei, einer und auch solche ohne eine Phenylgruppe, Halogen aufzunehmen vermögen, wenngleich auch bei den schon mit Halogen stark beladenen, wie dem Phenyltrichloräthylen, die Lösung der Doppelbindung unter Aufnahme zweier weiterer Halogenatome nur schwierig gelingt. Hiernach erscheint es aber als sicher, dafs neben den elektrischen Eigenschaften der Verbindungen auch deren Raumerfüllung für die Möglichkeit einer Anlagerung weiterer Atome von Einflufs ist. Er fand nämlich, dafs das Diphenyldichloräthylen beim Erwärmen mit Brom im Ueberschufs *Diphenyldichlordibromäthan*, $(C_6H_5)_2BrC-CBrCl_2$, liefert, welches aus Alkohol

[1]) Ann. Chem. **296**, 263.

in prächtigen, doppeltbrechenden, seideglänzenden, bei 120 bis 120,5° schmelzenden Blättchen krystallisirt und sich unzersetzt destilliren läfst. Dasselbe zeigt eine hübsche Farbenreaction. Stäubt man einige Blättchen davon auf eine Lösung von Kaliumdichromat in concentrirter Schwefelsäure, so färben sie sich schwach rosa; die Farbe geht bald in ein prächtiges Fuchsinroth über und theilt sich auch der Schwefelsäure mit. Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung von Diphenyldichloräthylen verwandelt sich dasselbe in *Diphenyltetrachloräthan*, $(C_6H_5)_2ClC-CCl_3$, welches in theils nadelig prismatischen, theils nach einer Fläche (Pinakoid) tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Die prismatischen Krystalle endigen oben mit zwei domatischen Flächen; das Krystallsystem ist asymmetrisch. Das Diphenyltetrachloräthan schmilzt bei 85° und spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali Chlor ab, wobei es wieder in das bei 79 bis 80° schmelzende Diphenyldichloräthylen übergeht. Ein Jodadditionsproduct konnte von dem Diphenyldichloräthylen nicht erhalten werden. Das für die folgenden Versuche als Ausgangsmaterial dienende *ω-Chlorstyrol*, $C_6H_5HC=CHCl$, wurde in der Weise gewonnen, dafs Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure (100 g) in Schwefelkohlenstoff (450 g) bis zur Sättigung unter Wasserkühlung eingeleitet, und die sich dabei abscheidende Phenyldichlorpropionsäure unter Zusatz von Soda im Ueberschufs mit Wasserdampf destillirt wurde. Das dabei übergehende ω-Chlorstyrol siedete bei 199 bis 199,2°, unter 17½ mm Druck bei 89° und unter 44 mm Druck bei 113°. Es hat das spec. Gew. 1,1122 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$. In Chloroformlösung wird es durch Behandeln mit Chlor unter Wasserkühlung in das *Phenyltrichloräthan*, $C_6H_5HClC=CHCl_2$, übergeführt, welches unter 21 mm Druck bei 137°, unter 19 mm Druck bei 134° und unter 770 mm Druck unter geringer Zersetzung bei 255,5° siedet und das spec. Gew. 1,3622 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ besitzt. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali (15 g Kali und 80 g Alkohol) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur geht es (45 g) in das unter 15 mm Druck bei 103,5°, unter 32 mm Druck bei 123° und unter 774 mm Druck bei 225° siedende *Phenyldichloräthylen*, $C_6H_5HC=CCl_2$, über, welches das spec. Gew. 1,2651 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ besitzt. Beim Chloriren in Chloroformlösung verwandelt sich das Phenyldichloräthylen in das *Phenyltetrachloräthan*, $C_6H_5HClC-CCl_3$, welches ein farbloses, fast völlig geruchloses, unter 21 mm Druck bei 148°, unter 11 bis 12 mm Druck bei 138 bis 139° und unter 773 mm Druck ohne Zersetzung bei 267 bis 268° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,453 $\left(\frac{15°}{4°}\right)$

darstellt. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali (8 g Kali und 50 g Alkohol) wird das Phenyltetrachloräthan (30 g) in alkoholischer Lösung (20 g) in das unter 31 mm Druck bei 130°, unter 23 mm Druck bei 121°, unter 751 mm Druck ohne Zersetzung bei 235° siedende *Phenyltrichloräthylen*, $C_6H_5ClC{=}CCl_2$, umgewandelt, welches das spec. Gew. 1,376 $(\frac{15^0}{4^0})$ besitzt. Dieses liefert bei der Chlorirung in Chloroformlösung *Phenylpentachloräthan*, $C_6H_5Cl_2C-CCl_3$, welches unter 34 mm Druck bei 178 bis 179° siedet, zu stark glänzenden, wasserklaren, bei 37 bis 38° schmelzenden, in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslichen, tafelförmigen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen erstarrt und bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in das entweder in farblosen, monoklinen Säulen oder in farblosen langen Nadeln krystallisirende, bei 114° schmelzende *Nitrophenylpentachloräthan*, $(NO_2)C_6H_4Cl_2C{=}CCl_3$, übergeht. Beim Behandeln in Chloroformlösung mit Brom addirt das ω-Chlorstyrol leicht zwei Atome Brom, wobei es sich in das *Phenyl-ω-chlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5HBrC-CHClBr$, umwandelt, das unter 26 mm Druck unter schwacher Zersetzung bei 165° siedet und zu farblosen, bei 32° schmelzenden, triklinen Nadeln erstarrt. Das Phenyldichloräthylen addirt langsamer als das ω-Chlorstyrol, zwei Atome Brom unter Bildung von *Phenyl-ω_2-dichlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5HBrC-CCl_2Br$, welches ein dickes, schwach gelblich gefärbtes, unter 24 mm Druck unter starker Zersetzung bei etwa 175° siedendes Oel von schwachem Geruch darstellt. Das Phenyltrichloräthylen addirt nur sehr schwer Brom. Man erhält dabei *Phenyl-αω_2-trichlor-αω-dibromäthan*, $C_6H_5ClBrC-CCl_2Br$, welches grofse, flache, rhombische, tafelförmige, bei 47 bis 48° schmelzende Krystalle bildet. Zum Vergleich mit den hier beschriebenen chlorhaltigen Phenyläthylenen wurde endlich auch das Anfangsglied dieser Reihe, das *Phenyläthylen (Styrol)*, $C_6H_5HC{=}CH_2$, dargestellt. Es wurde durch Sättigen von Zimmtsäure mit 60 proc. Bromwasserstoffsäure und Destillation der gebildeten, mit trockener Soda vermischten Phenyldibrompropionsäure mit Wasserdampf gewonnen. Es siedet unter 760 mm Druck bei 145,5 bis 146°, unter 17 mm Druck bei 43° und hat das spec. Gew. 0,9074 $(\frac{15^0}{4^0})$. Beim Behandeln in Chloroformlösung mit Chlor geht es in das *Phenyldichloräthan (Dichlorstyrol)*, $C_6H_5ClHC-CH_2Cl$, über, welches eine ziemlich leicht bewegliche, farblose, unter 15 mm Druck bei 114,5 bis 115,5°, unter 759 mm Druck fast ohne jede Zersetzung bei 233 bis 234° siedende Flüssigkeit vom

spec. Gew. 1,240 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ darstellt. Schliefslich weist Verfasser noch darauf hin, dafs bei den hier beschriebenen chlorirten Phenyläthanderivaten die von Brühl [1]) aufgestellte Gesetzmäfsigkeit Geltung hat, indem mit wachsender Zahl der Chloratome in der Molekel die Atomrefraction des Chlors steigt. Das Entgegengesetzte zeigt sich merkwürdiger Weise bei den Phenyläthylenderivaten, bei welchen die Chloratome an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen stehen; bei ihnen nimmt der Werth der Atomrefraction vom Chlor mit steigendem Chlorgehalt ab. Endlich wurden noch aus den gefundenen Dichten der hier beschriebenen Körper nach der Traube'schen [2]) Methode die Covolumina berechnet und die von Traube [3]) gefundene Gesetzmäfsigkeit, dafs mit steigendem Chlorgehalte das Covolumen wächst, bestätigt gefunden. *Wt.*

M. Gomberg. Tetraphenylmethan [4]). — Die aliphatischen Azoverbindungen spalten sehr leicht ihren Stickstoff ab und die beiden Reste verbinden sich öfters zu einem neuen Molekül [5]). Verfasser fand, dafs das Triphenylmethanazobenzol, $(C_6H_5)_3.C.N.N.C_6H_5$, sich ganz ähnlich verhält, da es bei 110 bis 120° seinen Stickstoff abgiebt und in Tetraphenylmethan übergeht. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der genannten Azoverbindungen diente *Triphenylmethanhydrazobenzol*, $(C_6H_5)_3.C.NH.NH.C_6H_5$, das durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Triphenylbrommethan [6]) in ätherischer Lösung erhalten wurde, Schmelzp. 135°. Der Hydrazokörper giebt, in Aether gelöst, mit trockener Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure die entsprechenden Salze. In Alkohol gelöst, verwandelt er sich zum gröfsten Theil in den Azokörper. Der Sauerstoff der Luft oxydirt denselben sehr rasch zu *Triphenylmethanazobenzol*, das aber besser auf folgende Weise dargestellt wird. Der zerriebene Hydrazokörper wird mit wenig Aether übergossen und mit Amylnitrit versetzt. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Acetylchlorid beginnt die Reaction. Es geht die Hydrazoverbindung allmählich in Lösung und die Azoverbindung scheidet sich dann in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages ab. Die Verbindung wird aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt, Schmelzp. 111°. Die Ausbeute an Azoverbindung ist befriedigend. *Tetraphenylmethan.* Die Abspaltung des Stickstoffs aus der Azoverbindung beginnt bei 110° und ist bei 120 bis 130° vollendet. Diese Zersetzung kann durch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 176; JB. f. 1891, S. 333 f. — [2]) Ber. **28**, 2924. — [3]) JB. f. 1896, S. 63. — [4]) Ber. **30**, 2043. — [5]) Ann. Chem. **271**, 127; **290**, 30, 39. — [6]) Daselbst **227**, 110.

Zusatz von Kupferbronze oder Platinmohr beschleunigt werden. Die Ausbeute beträgt aus 8 g Azoverbindung nur 0,3 g Tetraphenylmethan. Es ist in Aether, Ligroin, Eisessig unlöslich, in heifsem Benzol löslich, Schmelzp. 267,5°. Wie das Phenylhydrazin wirken auch substituirte Hydrazine auf Triphenylbrommethan ein.
Kb.

J. Rawitzer. Versuche zur Darstellung des *α-α-β-Triphenyläthans* [1]). — In der üblichen Weise wurden Chloräthylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction gebracht. Bei der Rectification des Reactionsproductes wurde nur Bibenzyl erhalten. Bei dem zweiten Versuche wurden Bromdiphenyläthan, Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction gebracht. Der Körper $C_6H_5CH_2.CHBr.C_6H_5$ wurde schon von Marquardt [2]) dargestellt. Man erhitzte 1 Mol. Bibenzyl auf 150° und fügte tropfenweise 1 Mol. Brom zu. Es entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff und die Masse wird fest. Aus derselben wurde nach dem Waschen mit Soda durch Krystallisiren aus Benzol das Diphenyldibromäthan isolirt, während in den benzolischen Mutterlaugen unverändertes Bibenzyl und Stilben enthalten war. Wirkte Brom bei 100° ein, so entstand ebenfalls ein festes Product, bei geringerer Temperatur dagegen ein flüssiger Körper, der mehr oder weniger feste Antheile enthält. Das flüssige Bromid spaltet bei der Destillation Bromwasserstoff ab, selbst im Vacuum. Das Destillat enthält Dibenzyl und der Rückstand Stilben neben p-Dibromobenzyl. Die Entstehung dieses Dibrombenzyls, das Marquardt nicht erhalten hat, stimmt mit der Regel überein, dafs in aromatischer Verbindung. mit aliphatischen Seitenketten die Halogene bei niederer Temperatur in den Benzolkern eintreten. Ob in dem öligen Product Bromdiphenyläthan enthalten war, konnte nicht festgestellt werden, denn bei der Reaction des flüssigen Productes mit Benzol und Aluminiumchlorid wurde nur Dibenzyl erhalten. Bei dem dritten Versuche wirkte Natrium auf eine Mischung von Bromdiphenylmethan und Benzylchlorid ein. 42 g Diphenylbrommethan und 25 g Benzylchlorid in ätherischer Lösung wurden am Rückflufskühler mit 15 g Natrium zusammengebracht. Die Reaction trat erst ein, nachdem der Aether abdestillirt war, dann aber sehr heftig. Aus dem Reactionsproducte wurden isolirt: Diphenylmethan, Stilben, Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und ferner ein dickes, röthliches, fluorescirendes Oel, das nicht erstarrte, nicht aus Ligroin umkrystallisirt werden konnte und wahrschein-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 477. — [2]) Ann. Chem. 151, 363.

lich nicht identisch ist mit dem Triphenyläthan, das O. Saint-Pierre[1]) erhalten hat. *Kb.*

G. Lemoine[2]) untersuchte die umkehrbare *Umwandlung des Styrols in m-Styrol* unter dem Einflufs der Wärme. Styrol wurde aus synthetisch dargestellter Zimmtsäure erhalten; es kann bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Gewicht m-Styrol lösen, ohne fest zu werden; beide Verbindungen können durch Destillation im Vacuum bei Wasserbadtemperatur getrennt werden. Im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur wandelt das Styrol sich nur sehr langsam in m-Styrol um, in einem Jahre lieferten 18 g Styrol nur 0,1 g m-Styrol oder 0,5 Proc. Vergleichende Bestimmungen bei 97, 160, 240, 310 und 350° zeigten, dafs Styrol und m-Styrol beim Erhitzen nach gleichen Volumen auf dieselbe Temperatur dieselbe Umwandlungsgrenze besitzen; die Umwandlung, welche anfangs sehr schnell geht, wird allmählich langsamer, bei 97° ist sie vollständig. Die Resultate der Untersuchungen über die Schnelligkeit und die Umwandlungsgrenze sind tabellarisch zusammengestellt. Die Umwandlung strebt nach einer Grenze hin, die durch eine Dampfspannung des Styrols bestimmt ist; sie bietet ähnliche Erscheinungen dar wie die Umwandlung des Phosphors, des Cyanwasserstoffs und der Cyansäure. *Cr.*

R. Otto und Fr. Stoffel[3]) machten eine vorläufige Mittheilung über das *zweite Stilben.* Sie fanden, dafs das nach den Angaben von J. Wislicenus und F. Seeler[4]) bei der Darstellung des α-Stilbendibromids vom Schmelzp. 237° regelmäfsig in geringer Menge entstehende, bei 110 bis 111° schmelzende p-Stilbendibromid (Isostilbendibromid) (1 Mol.) beim Behandeln in mit etwas Benzol versetzter alkoholischer Lösung mit Thiophenolnatrium (2 Mol.) bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Druck neben Phenyldisulfid vom Schmelzp. 60° ein öliges Product liefert, welches sie als das lange vergeblich gesuchte, zweite, dem gewöhnlichen bei 124° schmelzenden Stilben stereoisomere *Stilben* unter allem Vorbehalte ansprechen zu dürfen glauben. Dieses zweite, ein Oel darstellende Stilben gab bei der Bromirung in ätherischer Lösung wesentlich bei 237° schmelzendes α-Stilbendibromid und schied unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, wie auch in einer Kältemischung, Krystalle aus, welche bei ihrer Bromirung ebenfalls α-Stilbendibromid vom Schmelzp. 237° lieferten. Erwähnt sei noch, dafs das Isostilbendibromid durch Zink und Salzsäure in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 292. — [2]) Compt. rend. 125, 530—533. — [3]) Ber. 30, 1799; siehe auch R. Otto, JB. f. 1896, S. 1066. — [4]) Ber. 28, 2693.

alkoholischer Lösung sehr langsam, weit langsamer als das α-Stilbendibromid, auch zu gewöhnlichem Stilben reducirt wird, und dafs beide Stilbendibromide übereinstimmend mit der Ansicht von Wislicenus (l. c.) thatsächlich optisch inactiv sind. *Wt.*

Nitroderivate.

Nach Untersuchungen von R. J. Friswell[1]) beträgt das specifische Gewicht des festen *Nitrobenzols* bei 1,5° 1,3440 und das des flüssigen *Nitrobenzols* bei 3,8° 1,2220, bei 13° 1,2116 und bei 28° 1,1931, bezogen auf Wasser von 4°. Die Ausdehnung beim Schmelzen beträgt 0,099804 und die Zusammenziehung beim Festwerden 0,099837. Das flüssige Nitrobenzol wird bei 3,8° fest und steigt die Temperatur während des Festwerdens auf 5°. Der Siedepunkt des Nitrobenzols unter einem Druck von 760 mm liegt bei 209° (corr.). Der Nitrobenzoldampf ist stark gefärbt, seine Farbe erinnert an die von flüssigem Chlor, er giebt kein Bandspectrum. *Wt.*

W. Loeb[2]) veröffentlichte eine Notiz über die *Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.* Es gelang ihm, die *Natriumverbindung des Nitrobenzols* in folgender Weise darzustellen: In einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben wurde fein vertheiltes metallisches Natrium (2 bis 3 Thle.) in siedendem Toluol (50 Thle.) zum Schmelzen gebracht und durch Schütteln des Kolbens im fein vertheilten Zustande gehalten. Durch den Rückflufskühler wurde dann eine kalte Lösung von Nitrobenzol (10 Thle.) in Toluol (20 Thle.) in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Vorsicht beobachtet wurde, dafs während des Nitrobenzolzusatzes die Flamme unter dem Kolben jedesmal entfernt wurde. Nach vollendetem Zusatz wurde die Mischung noch einige Stunden gekocht und die ausgeschiedene, einen schwarzbraunen Körper darstellende Natriumverbindung des Nitrobenzols abgesaugt, mit Nitrobenzol und wasserfreiem Aether gewaschen und in einer völlig trockenen Flasche aufbewahrt. Durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit wird sie zersetzt, in Wasser geworfen reagirt sie unter Bildung von Natronlauge. Benzoylchlorid und ebenso Jodmethyl und Jodäthyl wirken in ätherischer Lösung auf den in Aether oder Toluol suspendirten Natriumkörper ein. Ob dem-

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1010. — [2]) Ber. 30, 1572.

selben die Formel $C_6H_5N(Na)ON(Na)C_6H_5$ zukommt, konnte noch nicht festgestellt werden. *Wt.*

Alfred Kirpal. Beitrag zur Reduction aromatischer Nitrokörper [1]). — Bei der Reduction von p-Nitrobenzaldehyd mit Zn-Staub und Wasser konnte A. Kirpal kein Hydroxylaminderivat im festen Zustande erhalten. Auch ein zu p-Nitrosobenzaldehyd oxydirbares Condensationsproduct, wie in der Metareihe eins von Bamberger u. Friedmann isolirt war [2]), war hier nicht aufzufinden. Es resultirte p-Azoxybenzaldehyd (hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 194°) aus Ligroin, dessen Molekulargewicht einfach gefunden wurde. Es liefert ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 250° (rothgelbe Nadeln) und geht, in Eisessig mit Bichromat und H_2SO_4 oxydirt, in Azoxybenzoësäure über (bei 240° sich zersetzender grauweifser Niederschlag). Dagegen läfst sich die Anwesenheit des erwarteten Hydroxylamins nachweisen, wenn man die Reductionslösung filtrirt und unter Durchblasen von Dampf mit 10 Proc. Eisenchlorid versetzt. Man erhält sofort rein den p-Nitrosobenzaldehyd vom Schmelzp. 138°, gemäfs der Beschreibung von Gattermann [3]), welcher diesen Körper durch Oxydation des Productes der Elektrolyse des p-Nitrobenzaldehyds darstellte. *Mg.*

Walther Löb. Elektrolytische Reductionen des Nitrobenzols [4]). — Es wurde Nitrobenzol in der vierfachen Menge Ameisensäure unter Zusatz weniger Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure mit einer aufsen gekühlten Blei- oder Platinkathode und mit Diaphragma elektrolysirt. Die Platin- oder Kohlenanode stand in verdünnter Schwefelsäure. Während der Reduction tritt keine Gasentwickelung, erst am Ende derselben regelmäfsiges Entweichen von Wasserstoff auf. Als Hauptumwandlungsproduct entstehen ameisensaures Benzidin, daneben etwas Azobenzol und wenig einer violettblauen, nicht weiter untersuchten Base. Eine Tabelle weist sechs, bezüglich Schwefelsäuremengen, Stromspannung und Intensität, Temperatur und Dauer variirter Versuche auf. Die vom Verfasser erhoffte Reaction $C_6H_5NO_2 + 2H_2 + HCOOH = C_6H_5NHCOOH + 2H_2O = C_6H_4(NH_2)(COOH) + 2H_2O$ hatte nicht stattgefunden. Bei Ersatz der Ameisensäure in obigen Versuchen durch Essigsäure oder Essig- und Oxalsäure wurden durch eine ähnliche Versuchsreihe essigsaures, bezw. oxalsaures Benzidin neben der erwähnten violetten Base, Azobenzol und Spuren von p-Amidophenol erhalten. Ausbeute an Benzidin (diese Base als

---

[1]) Ber. 30, 1597—1600. — [2]) Ber. 28, 251. — [3]) JB. f. 1896, S. 115, 116. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 471—474.

Hauptproduct bei den Versuchen mit Essigsäure) 70 bis 80 Proc. der Theorie, 70 Proc. bei Anwendung von Ameisensäure. Schliefslich ergaben 10 g Nitrobenzol in 30 ccm wässerigem Ammoniak unter Zufügung von 70 ccm Alkohol gelöst (mit Zusatz von 5 g Salmiak) bei bestimmter Spannung, Stromdichte und Intensität in 24 Stunden 2 g Hydrazobenzol und 5,5 g Azobenzol. *Sch.*

Das der Clayton Aniline Company[1]), Limited, in Clayton bei Manchester, England patentirte *Verfahren zur Trennung der im Handels-Nitrotoluol vorhandenen Verbindungen* beruht auf der Beobachtung, dafs das *p-Nitrotoluol* durch die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden kräftiger reducirt wird, wie das *o-Nitrotoluol.* Das Handels-Nitrotoluol wird demnach mit einer gröfseren Menge dieser in den Leblanc-Sodarückständen sich findenden Sulfide, als zur alleinigen Reduction des vorhandenen p-Nitrotoluols erforderlich ist, in einem mit Rührwerk versehenen Kessel erhitzt, und so ein an p-Toluidin reiches Toluidin und ein an o-Nitrotoluol reiches Toluol erhalten, welche mit Wasserdampf abdestillirt und durch Säure getrennt werden. *Wt.*

A. F. Hollemann und J. Boeseken[2]) stellten *o-o-Dinitrotoluol* in folgender Weise dar: Symmetrisches Trinitrotoluol (50 g) wurde mit 95proc. Alkohol (100 ccm) angerieben und unter Abkühlen mit durch Sättigen von 20proc. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff dargestelltem Ammoniumsulfhydrat (60 bis 70 ccm) versetzt. Nach beendeter Reduction wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der rothbraune Rückstand verschiedene Male mit siedender Salzsäure vom spec. Gew. 1,055 extrahirt und aus der sauren Lösung das gebildete symmetrische *Dinitrotoluidin* ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6$) mit Ammoniak ausgeschieden. Dasselbe krystallisirt in gelbrothen, bei 171° schmelzenden Nadeln. Aus den Mutterlaugen erhält man in sehr geringer Menge das bis jetzt noch nicht bekannte *Dinitrotoluidin* ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4:6$) vom Schmelzp. 155°, welches im Uebrigen dem symmetrischen Dinitrotoluidin sehr ähnlich, nur von gelberer Farbe ist. Zur Eliminirung der Amidogruppe aus dem symmetrischen Dinitrotoluidin wird dasselbe (1 g) in concentrirter Schwefelsäure gelöst, unter Abkühlen mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die auf ungefähr 0° abgekühlte Lösung mit der berechneten Menge einer concentrirten Natriumnitritlösung versetzt,

---

[1]) Patentbl. **18**, 479; Pat. Nr. 92991 v. 7. Febr. 1896; Monit. scientif. [4] **11**, Patente, 6; Franz. Pat. Nr. 255957. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 425—428.

diese Flüssigkeit so rasch als möglich in siedenden 96proc. Alkohol (ungefähr 25 ccm) eingetragen und nach beendetem Aufbrausen in Wasser gegossen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt nach einiger Zeit das benachbarte *Dinitrotoluol* in sehr schönen, bei 66° schmelzenden Krystallen aus. Aus dem Dinitrotoluidin vom Schmelzp. 155° erhält man auf diese Weise das gewöhnliche Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) in schönen, langen, bei 69° schmelzenden Nadeln. Die Einführung von Halogen in die Methylgruppe der beiden Dinitrotoluole, sowie auch des symmetrischen Trinitrotoluols gelang nicht. *Wt.*

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Darstellung von künstlichem Moschus [1]). — Halogendinitrobutylxylole, welche einen starken Moschusgeruch haben und in Alkohol, Aether etc. löslich, in Wasser aber unlöslich sind, werden nach folgenden Methoden dargestellt: 1. Brombutylxylol wird erhalten, wenn man auf Butylxylol Brom und wenig Jod in der Kälte einwirken läfst. Das feste Product wird nach der Reinigung mit höchst concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt. Nach dem Stehenlassen wird die Mischung in Wasser gegossen und das abgeschiedene *Bromdinitrobutylxylol* aus Alkohol umkrystallisirt. 2. Dinitrobutylxylidin wird durch Reduction von Trinitrobutylxylol mittelst Schwefelammonium erhalten. Das gereinigte Product wird durch Diazotiren und Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren, mit oder ohne Zusatz des entsprechenden Cuprosalzes, in ein *Halogendinitrobutylxylol* verwandelt. *Hr.*

Dieselben. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus [2]). D. R.-P. Nr. 90291. — Die bisher dargestellten Moschuskörper enthalten sämmtlich drei in Metastellung zu einander befindliche Nitrogruppen oder zwei Nitrogruppen und eine Cyangruppe. Es hat sich gezeigt, dafs, wenn im Trinitrobutylxylol eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt wird, Körper entstehen, die gleichfalls starken Moschusgeruch besitzen. Zur Darstellung dieser Körper kann man vom halogenisirten Kohlenwasserstoff ausgehen und diesen nitriren, oder man ersetzt im Dinitrobutylxylidin die Amidogruppe in bekannter Weise durch ein Halogen. Das Bromdinitrobutylxylol schmilzt bei 73°, das entsprechende Jodderivat bei 105°, das Chlorderivat bei 82°. *Hr.*

Verfahren zur Fabrikation von künstlichem Moschus und

[1]) Engl. Pat. Nr. 15762 vom 21. August 1895; Chemikerzeit. **21**, 43. — [2]) Patentbl. **18**, Nr. 4, S. 40 (Ausz.).

von nitrirten Kohlenwasserstoffen der Gruppe $C_{11}H_{16}$. Franz. Pat. Nr. 195360[1]). — Darstellung von Nitrosubstitutionsproducten der Aldehyde des Butyltoluols und des Butylxylols, des Butyl-m-cresyläthers und anderer Kohlenwasserstoffe und Phenoläther. Die Nitrirung findet in der Kälte mit Salpetersäure von 99 bis 100 Proc. Gehalt an Monohydrat statt. Beispiel: Der bei 60° schmelzende, bei 265° siedende Dimethylbutylbenzaldehyd wird in der Kälte in das Zehnfache seines Gewichtes Salpetersäure eingetragen und etliche Stunden damit in Berührung gelassen. — Franz. Pat. Nr. 195960[2]). *Butylhydrinden* entsteht bei Reaction einer Mischung von 10 Thln. Hydrinden, 7 Thln. Aluminiumchlorid und 10 Thln. Butylchlorid. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung wird Wasser hinzugesetzt und im Dampfstrom destillirt. Das Butylhydrinden siedet bei 237 bis 240°. Das *Dinitrosubstitutionsproduct* des *Butylhydrindens* wird dargestellt, indem man 10 Thle. des Kohlenwasserstoffs in eine Mischung von 40 Thln. Salpetersäure von 87 Proc. Gehalt an Monohydrat und 80 Thln. rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Gehalt an Trioxyd einträgt. Schmelzp. 121°. Das *Trinitroderivat* erhält man durch Digestion bei 50 bis 60° einer Mischung von 10 Thln. Kohlenwasserstoff mit 10 Thln. Salpetersäure und 40 Thln. Schwefelsäure von 60 Proc. Gehalt an Trioxyd, oder besser 80 Thln. Schwefelsäure von 30 bis 40 Proc. Gehalt an Trioxyd. Nach einigen Stunden wird in Wasser gegossen. Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. *Hr.*

Darstellung von Nitroderivaten von Kohlenwasserstoffen aus Halogenderivaten. Zusatz zum Patent vom 14. Januar 1895[2]). — *Bromdinitrobutylxylol.* 1 kg Brom wird allmählich in 1 kg Butylxylol eingetragen, welches etwas Jod enthält. Das entstehende Brombutylxylol schmilzt bei 45°. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäuremischung oder mit rauchender Salpetersäure von 98 bis 100 Proc. wird das Bromderivat in das stark riechende Bromdinitrobutylxylol übergeführt. Nadeln vom Schmelzp. 73°. — 1 kg Trinitrobutylxylol wird durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium in das bei 170° schmelzende Dinitrobutylxylidin übergeführt und das letztere durch Diazotirung und Ersatz der Amidogruppe durch Brom in das Bromdinitrobutylxylol verwandelt. *Hr.*

Albert Baur-Thurgau. Ueber Derivate des Butyltoluols[3]). — Um das symmetrische Nitrobutyltoluol ($CH_3 : NO_2 : C_4H_9 = 1:3:5$)

---

[1]) Monit. scientif. [4] 11, Patente, 85. — [2]) Daselbst, S. 86. — [3]) Ber. 30, 303—305.

darzustellen, wurde 5-Butylorthoacettoluid (Schmelzp. 164°) nitrirt und die Amidogruppe eliminirt. Die Acetylbase wurde in essigsaurer Lösung mit 100proc. Salpetersäure versetzt und sofort in Wasser gegossen. Es hatte sich ein *Mononitroproduct* vom Schmelzp. 147° und ein *Dinitroproduct* vom Schmelzp. 199° gebildet, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Durch Verseifung der erhaltenen acetylirten Nitroproducte mit Schwefelsäure entstehen die aus Alkohol in braunrothen Tafeln vom Schmelzp. 81° krystallisirende *Mononitrobase*, $C_6H_2.CH_3.NH_2.C_4H_9.NO_2$, und die bei 131° schmelzende *Dinitrobase*. Die Mononitrobase giebt bei der Reduction eine feste, weifse Diamidobase, welche, mit Phenanthrenchinon in Alkohol erhitzt, ein *Phenanthrazinderivat* in gelben Krystallen vom Schmelzp. 153° liefert. Hierdurch ist die benachbarte Stellung der Amidogruppen in der Diamidobase bewiesen und die Mononitrobase besitzt also die Constitution $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{C_4}H_9$. Wird die Nitrobase diazotirt und die Diazolösung mit Alkohol gekocht, so entsteht das *symmetrische Nitrobutyltoluol*, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{C_4}H_9$, ein in der Kälte erstarrendes, aromatisch riechendes Oel, welches unter 15 mm Druck bei 120° siedet. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Es liefert bei energischer Nitrirung keine nach Moschus riechende Substanz, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonsäuren. — Versucht man die Mononitrobase in der Weise zu entamidiren, dafs man dieselbe in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Schwefelsäure oder durch Einleiten von salpetriger Säure diazotirt und aufkocht, so entstehen nur geringe Mengen von symmetrischem Nitrobutyltoluol. Das aus der aufgekochten Diazolösung ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf destillirt, wobei ein Gemisch von Mono- und Dinitrotoluol zu gleichen Theilen etwa übergeht. Es bleibt ein *Trinitrobutyltoluidin* zurück, das bei 168° schmilzt, nicht diazotirbar ist und mit Alkalien rothgelbe Salze liefert. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Kali und Bromäthyl entsteht ein *Monäthylderivat* vom Schmelzp. 113° und bei energischem Nitriren ein in schwach gelben Nadeln krystallisirendes, explosives *Product* von der Zusammensetzung $C_6(NO_2)_3NHNO$, vom Schmelzp. 224°, stark sauren Charakters, dessen intensiv gelbe Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich sind. *Hr.*

M. Bialobrzeski[1]) berichtete über das *tertiäre p-Butyltoluol*

[1]) Ber. 30, 1773.

und seine Nitroproducte. Während Baur[1]) nachgewiesen, dafs aus Isobutylchlorid oder tertiärem Butylchlorid und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid m-Butyltoluol gebildet wird, fand er, dafs bei der Einwirkung von Toluol auf tertiäres Butylchlorid oder Isobutylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid an Stelle des Aluminiumchlorids nicht ebenfalls m-Butyltoluol, sondern *p-Butyltoluol* gebildet wird, welches eine farblose, unter 758 mm Druck bei 189 bis 190° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8784 bei 0° und 0,8611 bei 23° darstellt. Dieses p-Butyltoluol liefert beim Nitriren mit einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und in der Wärme nur ein bei 94 bis 95° schmelzendes *Dinitroproduct* und bei der Oxydation mit Chromsäure p-Butylbenzoësäure vom Schmelzp. 164°. Dieselbe erwies sich als identisch mit der von W. Kelbe und G. Pfeiffer[2]) aus Toluol und Isobutylbromid erhaltenen Säure, und ist dieselbe also nicht die Iso-, sondern die tertiäre p-Butylbenzoësäure, $C_6H_4C(CH_3)_3COOH$. *Wt.*

W. H. Krug u. J. E. Blomén. The commercial preparation of Nitronaphtalenes[3]). — Die Nitronaphtaline haben in letzter Zeit vor allen Dingen für die Sprengstofffabrikation eine erhebliche Bedeutung erlangt. Ohne die explosiven Eigenschaften von Nitroglycerinpräparaten herabzudrücken, sollen sie das Arbeiten damit sicherer machen. Der Eigenschaft des Nitronaphtalins, den Gefrierpunkt des Dynamits herabzudrücken, hat man mit Unrecht eine erhebliche Gefahrverminderung zugeschrieben, denn es wird dem Bergmann gerade dadurch unmöglich, zu entscheiden, ob das nöthige „Tauen" des Dynamits zu geschehen hat oder nicht. Ein Zusatz von Nitronaphtalin vergröfsert auch die Löslichkeit der Nitrocellulose in Nitroglycerin. Um zu bestimmen, unter welchen Umständen brauchbare Nitronaphtaline erhalten werden, wurden systematische Versuche unternommen. Unter Verwendung von Salpetersäure von 36° Bé. wurden Naphtalin- und α-Naphtalinsulfosäure nitrirt. Die Ausbeute war am höchsten beim reinen Naphtalin, während die Sulfirungen wohl höher nitrirte Naphtaline, aber mit viel schlechterer Ausbeute gaben. Weitere Versuche wurden mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure gemacht und es zeigte sich, dafs die beste Concentration zur Darstellung niedrig nitrirten Naphtalins ein Säureverhältnifs

[1]) Ber. 24, 2832; 27, 1606; siehe auch JB. f. 1891, S. 819 ff. — [2]) Ber. 19, 1726; JB. f. 1886, S. 1495 f. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 532—538.

von 4 Salpetersäure zu 1 Schwefelsäure ist. Für höhere Nitrirungen erscheint das Verhältnifs 3 : 2 am besten. Ein gröfserer Ueberschufs an Schwefelsäure bewirkt die Entstehung von theerigen Endproducten. *Mr.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin [1]). D. R.-P. Nr. 92538. — Wenn man in dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 88236 [2]) das α_1-α_4-Dinitronaphtalin durch das α_1-α_3-Dinitronaphtalin ersetzt, so erhält man *braune Wollfarbstoffe.* *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung eines violettschwarzen bis schwarzen Farbstoffs aus einem Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin [3]). D. R.-P. Nr. 92472. — Unterwirft man ein Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin (rohes Dinitronaphtalin) dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 88236 [4]), so erhält man *violettschwarze* bis *schwarze Farbstoffe.* *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin [5]). D. R.-P. Nr. 92471. — Der in dem D. R.-P. Nr. 88236 beschriebene Farbstoff [6]) kann mit demselben Erfolge erhalten werden, wenn man an Stelle des Traubenzuckers als Reductionsmittel Schwefelnatrium, Milchsäure, Zinnoxydulnatron oder Zinkstaub verwendet. *Sd.*

Halogenderivate.

Rud. Wegscheider [7]) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen.* Er fand, dafs concentrirte Salzsäure *s*-Tribromanilin bei 200° in *s-Trichloranilin* überführt, dagegen werden *s*-Tribrombenzonitril, *s*-Tribrombenzoësäure und wahrscheinlich auch Chlor-*s*-tribrombenzol unter gleichen Umständen nicht oder nicht erheblich angegriffen. Ferner ergab sich, dafs Bromwasserstoff im *s*-Trichloranilin bei 200° Chlor durch Brom ersetzt; aufserdem findet in geringem Mafse (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs) Ersatz von Wasserstoff durch Brom statt. Daher mufs auch Anilin mit Brom bei höherer Temperatur unter Druck

[1]) Patentbl. 18, 431. — [2]) Daselbst 17, 696. — [3]) Daselbst 18, 431. — [4]) Daselbst 17, 696. — [5]) Daselbst 18, 431. — [6]) Daselbst 17, 696. — [7]) Monatsh. Chem. 18, 329.

mehr als drei Bromatome aufnehmen können. Die von Koehnlein[1]) aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten über den Einflufs der mit Halogen verbundenen Metalle auf den Halogenaustausch zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen gelten hiernach nicht allgemein, sondern sind vorläufig auf den Halogenaustausch bei organischen Verbindungen ohne basischen Charakter, bei denen das Halogen in eine offene Kette eingetreten ist, einzuschränken. In anderen Körperclassen gelten möglicher Weise andere Regeln. Bezüglich der Leichtigkeit des Halogenaustausches ist ein durchgreifender Gegensatz zwischen der Fettreihe und den aromatischen Verbindungen nicht nachgewiesen. Im Weiteren fand Verfasser, dafs salzsaure Kupferchlorürlösung *s*-Tribromanilin zu Di- und Monosubstitutionsproducten und zu Anilin reducirt. Daneben findet in mäfsigem Grade Austausch von Brom gegen Chlor statt. Schliefslich machte Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen durch Glühen mit Kalk anfängliches Waschen des Halogensilberniederschlages mit silbernitrathaltigem Wasser sehr zu empfehlen ist. *Wt.*

P. Jannasch und W. Heubach[2]) berichteten über die *Einwirkung von Natrium auf Bibrommesitylen.* Sie erhielten bei der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf Dibrommesitylen in Xylollösung neben einer geringen Menge eines bei 225 bis 240° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffs in der Hauptsache einen *Kohlenwasserstoff* von angenehmem Geruch, welcher sich aus der alkoholischen Lösung in langen, klaren, dünnflächigen Prismen, aus der Lösung in Benzol in grofsen, compacten, lebhaft lichtbrechenden Formen abscheidet. Derselbe schmilzt bei 103 bis 104°, siedet constant bei 283 bis 285°, ist leichter als Wasser, vollständig bromfrei und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Behandeln desselben in Eisessig mit Brom im Ueberschufs entsteht eine aus Alkohol, worin sie in der Kälte wenig löslich ist, in dünnen, breiten, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Verbindung.* Auch beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs erhält man im Wesentlichen nur ein einziges festes *Nitroderivat,* welches aus der Lösung in Aceton in grofsen, monoklinen, bei 264 bis 265° schmelzenden Prismen, aus der alkoholischen Lösung in schönen Nadelaggregaten gewonnen wird. *Wt.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 470 ff.; Ann. Chem. 225, 194. — [2]) Ber. 30, 1073; siehe auch Jannasch und Weiler, Ber. 27, 2521; Weiler, Ber. 29, 111, 115.

C. Istrati. Neue Jodderivate des Monochlorbenzols[1]). — Verfasser erhielt höhere Jodsubstitutionsproducte des Chlorbenzols durch langes Kochen desselben mit Jod und concentrirter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler. Die Reaction vollzieht sich nach folgenden Gleichungen: $C_6H_5Cl + H_2SO_4 + J_2 = C_6H_4Cl.SO_2OH + H_2O + J_2 = C_6H_3JCl.SO_2OH + HJ + H_2O = C_6H_3J_2Cl + SO_2 + 2H_2O$. In dem Reactionsproduct befinden sich aufser pulverigem braunrothem Francein (?) und p-Chlorjodbenzol folgende zwei neue Verbindungen: 1. *Chlordijodbenzol-1-2-4*, $C_6H_3ClJ_2$, eine zunächst farblose, allmählich schwach röthlich werdende Flüssigkeit, welche bei —12° nicht fest wird, unter 78 mm Druck bei 221° siedet und bei 0° das spec. Gew. 2,555 besitzt. In Alkohol und Chloroform löst sich diese Verbindung auf. Bei wiederholter Behandlung mit rauchender Salpetersäure unter Erhitzen auf 80° liefert sie das *Nitroderivat* $C_6H_2ClJ_2.NO_2$ in aufserordentlich flüchtigen Krystallen vom Schmelzp. 94 bis 95°. 2. *Chlortrijodbenzol-1-2-4-6*, $C_6H_2ClJ_3$, ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 162 bis 164°. *O. H.*

Fr. Reverdin[2]) hat seine Untersuchung[3]) über die *Wanderung der Jodatome bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten* fortgesetzt. Er erhielt bei der Behandlung von o-Jodtoluol mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur das schon von Beilstein und Kuhlberg[4]) beschriebene, in weifsen, mikroskopischen, bei 103° schmelzenden Nadeln krystallisirende Mononitrojodtoluol, welches als *m-Nitro-o-jodtoluol-1-5-2* anzusehen ist, indem es auch bei der Nitrirung des von Beilstein und Kuhlberg (l. c.) beschriebenen Nitrotoluidins vom Schmelzp. 129,5° erhalten wird. Dagegen liefert das zuerst von Noelting und Collin[5]) dargestellte Nitrotoluidin vom Schmelzp. 107° bei 51° schmelzendes, in grofsen, gelblichen Tafeln krystallisirendes *p-Nitro-o-jodtoluol*, $C_7H_7NO_2J$. Bei der Nitrirung von p-Jodtoluol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur wurde das schon von Heynemann[6]) beschriebene, bei 60,5° schmelzende, in gelblichen Nadeln krystallisirende *p-Jod-o-nitrotoluol* und daneben noch p-Nitrotoluol und in kleinen, citronengelben, bei 112° schmelzenden Prismen krystallisirendes Dijodnitrotoluol erhalten. Ein hierneben noch entstehendes öliges Product ist bisher nicht näher

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 1161 (Ausz.). — [2]) Ber. 30, 2999. — [3]) Ber. 29, 997, 2595. — [4]) Ann. Chem. 158, 347; JB. f. 1872, S. 647 f. — [5]) Ber. 17, 265; JB. f. 1884, S. 660 ff. — [6]) Ann. Chem. 158, 347; JB. f. 1870, S. 526 f.

untersucht. Jedenfalls ist das Hauptproduct der Nitrirung von p-Jodtoluol das p-Jod-o-nitrotoluol, und konnte unter den Nebenproducten kein o-Jodtoluolderivat nachgewiesen werden. Da die Nitrirung von o- und p-Jodtoluol bezüglich der Umlagerung des Jodatoms ein negatives Resultat ergeben hatte, wurde noch die Nitrirung von o-Jodanilin, p-Jodanilin und p-Jodphenol studirt, wobei sich ergab, dafs Salpetersäure auf diese Verbindungen sehr heftig unter nachfolgender Jodabspaltung einwirkt. Bei der Nitrirung von p-Jodacetanilid konnte das von Michael und Norton[1]) beschriebene, bei 121° schmelzende Nitroderivat nicht erhalten werden. Bei der Nitrirung endlich von o-Jodbenzoësäure-Methyläther (1 Thl.) mit Salpetersäure (1 Thl.) vom spec. Gew. 1,51 in der Wärme wurde *o-Jodnitrobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)C_6H_3(\underset{[1]}{-COOCH_3}, \underset{[2]}{-J})$, gewonnen, welcher aus Methylalkohol in langen, blafsgelben Nadeln, aus Ligroin in blafsgelben Prismen krystallisirt, bei 123° schmilzt und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Beim Behandeln dagegen von p-Jodbenzoësäure-Methyläther (1 Thl.) mit Salpetersäure (2 Thle.) vom spec. Gew. 1,51 bei gewöhnlicher Temperatur entstand *p-Jodnitrobenzoësäure-Methyläther*, $(NO_2)C_6H_3(\underset{[1]}{-COOCH_3}, \underset{[4]}{-J})$, welcher aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder aus Methylalkohol in gelben, rhombischen, bei 103,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verschiedenheit der Krystallform und der Schmelzpunkte der beiden hier erhaltenen Jodnitrobenzoësäureester beweist, dafs bei der Nitrirung des p-Jodbenzoësäure-Methyläthers keine Umlagerung des Jodatoms stattgefunden hat, wie dieselbe früher (l. c.) bei der Nitrirung von p-Jodanisol und p-Jodphenetol constatirt wurde. *Wt.*

Loring Jackson und M. Ittner. On p-Brom-m-dinitrotoluol and some of its Derivates[2]). — Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, die Beweglichkeit bezw. Austauschbarkeit des Bromatoms in solchen Benzolderivaten zu untersuchen, in welchen sich das Brom in o-Stellung zu zwei Nitrogruppen befand, während die p-Stellung nicht von negativen Radicalen besetzt war. Als Ausgangspunkt diente das Di-m-nitro-p-toluidin, welches durch Nitriren von p-Acettoluid mit stärkster Salpetersäure und nachheriges Verseifen erhalten wurde. Eine Suspension des Dinitrotoluidins in concentrirter Bromwasserstoffsäure wurde nun diazotirt, wobei die Diazoverbindung als unlöslich ausfällt. Unter weiterem

[1]) Ber. 11, 109; JB. f. 1878, S. 448 ff. — [2]) Amer. Chem. J. 4, 1—36.

Zusatz von Bromwasserstoff wurde unter Umschütteln vorsichtig erwärmt und das *Bromdinitrotoluol* aus heifser starker Salpetersäure umkrystallisirt. Der Körper bildet trimetrische Prismen aus Salpetersäure und Nadeln oder Tafeln aus Alkohol und schmilzt bei 118°. Während kalte Alkalien ohne Einwirkung sind, wird die Verbindung durch Kochen mit Ammoniak in Dinitrotoluol, durch Kochen mit Natronlauge und sogar mit Sodalösung in Dinitrokresol übergeführt. Mit Natriumäthylat entsteht ein blauer, unbeständiger Körper. Brom ist ohne Wirkung auf die Verbindung. Dieselbe Dinitroverbindung kann man auch erhalten, wenn man Mononitrotoluidin nach Sandmeyer in p-Brom-m-nitro-toluol überführt und dieses nitrirt. Da aber daneben ein Isomeres entsteht, ist der Weg wenig empfehlenswerth. Anilin ersetzt in der Wärme das Bromatom unter Bildung von *Dinitroanilidotoluol*, welches aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt wurde und bei 169° schmilzt. Die orangefarbigen Nadeln der Verbindung lösen sich in organischen Mitteln gut, mit Ausnahme von Ligroin. Starke Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Substanz, wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Natronlauge vermag die Anilidoverbindung nicht zu lösen, Natriumäthylat giebt einen unbeständigen grünen Körper. Ein Versuch, aus Dinitrotoluidin und Anilinchlorid nach Art der Diphenylaminsynthese die Anilidoverbindung zu erhalten, war erfolglos. Nitrit führt die Anilidoverbindung in *Nitrosoanilidodinitrotoluol* über, das aus Chloroform in rhombischen Tafeln des trimetrischen Systems krystallisirt und bei 123° (unter Zersetzung) schmilzt. Natriumäthyl giebt keine gefärbte Verbindung. Natriummalonester wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf Dinitrobromtoluol ein. Dieses wurde darauf mit Chromsäure zu der *Dinitrobrombenzoësäure* oxydirt. Die Säure krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in rhombischen Tafeln oder flachen Prismen, die bei 281° schmelzen, sich in organischen Mitteln leicht, wenig in Wasser lösen. Etwas löslich in heifsen Säuren. Die Säure löst sich in Natronlauge zunächst als Natriumsalz, wird aber beim Stehen mit überschüssigem Natron in Oxydinitrobenzoësäure übergeführt. Das *Natriumsalz* der Bromdinitrobenzoësäure löst sich wenig in kaltem Wasser und bildet sehr schwach gelbe Nädelchen. Das *Silbersalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol ebenfalls in Nadeln. Mit Eisen-, Blei- und Kupfersalzen wurden ebenfalls Niederschläge erhalten. Der Aethylester der *Bromdinitrobenzoësäure* bildet aus Alkohol kurze weifse Nädelchen. Warme Sodalösung und Ammoniak verseifen den Ester. Mit Natriumäthylat erhält man ein intensives Eosinroth,

das mit fortschreitender Verseifung purpurroth wird. *Anilidodinitrobenzoëzäure* krystallisirt aus Benzol-Alkohol in orangefarbigen Nadeln oder Prismen, die bei 239° schmelzen. Kalte concentrirte Natronlauge und Natriumäthylat verursachen eine zunächst purpurrothe Farbe, die leicht in Grünbraun umschlägt. Beim Kochen mit starker Natronlauge wird neben Phenylisocyanat Oxydinitrobenzoësäure erhalten. Das Natriumsalz der Anilidosäure bildet orangerothe Nadeln, die 3 Mol. Wasser enthalten. Ebenfalls orangerothe Nadeln bildet das Calciumsalz, welches aber 7 Mol. Wasser hat, von denen nur zwei im Vacuum abgegeben werden. Mit Metalllösungen resultiren gefärbte Niederschläge. Der *Aethylester* schmilzt bei 154° und bildet aus Benzolalkohol orangefarbene monokline Tafeln oder Prismen. Natriumäthylat verursacht eine sherryrothe Färbung. Eine Nitrosoverbindung wurde nicht erhalten. Natriummalonester wirkt auf Bromdinitrobenzoësäure unter leichter Bildung von *Dinitrocarboxylphenylmalonester*, $C_6H_2 . CH . (COOC_2H_5)_2(NO_2)_2 . COOH$, der aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzp. 176° krystallisirt. Seine Alkalisalze sind sämmtlich dunkelroth gefärbt. Mit Silbernitrat wurde in ammoniakalischer Lösung das Salz: $C_6H_2 . CAg(COOC_2H_5)_2 COONH_4$, erhalten. Die Stellung von Silber und Ammoniak kann übrigens auch umgekehrt sein, wofür die weifse Farbe des Salzes spricht. Bromdinitrotoluol und m-Phenylendiamin wirken auf einander mit grofser Heftigkeit ein, so dafs man die Agentien verdünnen mufs. Dabei entsteht *Amidophenylenimidodinitrotoluol*, welches aus Benzol-Alkohol in rothbraunen Prismen mit grüngelbem Reflex krystallisirt und bei 185° schmilzt. Mit Salzsäure und Schwefelsäure erhält man ölige Salze. Heifse Alkalilösungen wirken zersetzend. Natriumäthylat giebt eine grüne Färbung. Die Verbindung reagirt nicht mehr mit Bromdinitrotoluol, auch kann die Amidogruppe nicht durch Brom ersetzt werden. Dagegen wirkt Brom substituirend unter Bildung von *Tribromamidophenylenimidodinitrotoluol*, welches braungelbe, rhombische Platten vom Schmelzp. 222° bildet. Warme Alkalien wirken zersetzend. *Tribromanilidodinitrotoluol* krystallisirt aus Benzol in gelben Tafeln mit dem Schmelzp. 238° und ist gegen kochende Natronlauge beständig. Salpetersäure und Anilin wirken unter Bildung unkrystallisirbarer Massen ein. — Pyridin giebt mit der Bromdinitrobenzoësäure keine Substitution, sondern ein Salz. Der Schmelzpunkt der p-Oxydinitrobenzoësäure wurde nicht, wie Salkowsky angiebt, bei 235 bis 237° gefunden, sondern bei 245 bis 246°. Verfasser haben auch die *Chlordinitrobenzoësäure* dargestellt,

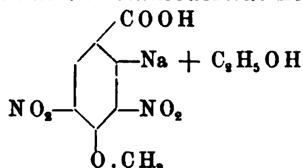
weifse Prismen vom Schmelzp. 159°, die sich ähnlich der Bromverbindung verhält. Salzsäure wirkt im Rohr bei 200° unter Bildung der Oxydinitrobenzoësäure, von vicinalem Dinitrophenol und vicinalem Bromdinitrobenzol. *Mr.*

C. Loring Jackson und M. H. Ittner. On the coloured compounds obtained from Sodic Ethylate and certain aromatic Nitrocompounds[1]. — Die erste hierher gehörige Verbindung wurde von H. Salkowski in seiner Arbeit über Chrysanissäure erhalten bei Einwirkung von starken Alkalien auf diese Säure. Später hat besonders V. Meyer zum Theil in Gemeinschaft mit Shukoff diese merkwürdigen Färbungen untersucht und die Ansicht ausgesprochen, dafs es sich um eine Ersetzung des Wasserstoffs zwischen den Nitrogruppen durch Natrium handele. Hiergegen hatte Lobry de Bruyn mit Recht eingewendet, dafs Natrium selbst beim Siedepunkt des Xylols nicht einwirkt, und einen dieser gefärbten Körper analysirt und seine Zusammensetzung zu $C_6H_3(NO_2)_3KO.CH_3\ {}^1/_2H_2O$ gefunden. Die Formel dieses Körpers ist dann von V. Meyer als $C_6H_2K(NO_2)_3CH_3OH + {}^1/_2H_2O$ gedeutet worden. Später hat dann Jackson beim p-Brom-m-dinitrotoluolderivat sehr schön gefärbte Verbindungen durch Einwirkung von Natriumäthylat erhalten, für die die V. Meyer'sche Auffassung ohne Modification nicht anwendbar war, da das Wasserstoffatom zwischen den Nitrogruppen besetzt war. Verfasser haben derartige Färbungen bei folgenden Derivaten des p-Brom-m-dinitrotoluols beobachtet:

Formel	Farbe	Beständigkeit
$BrC_6H_2(NO_2)_2CH_3$	blau	Secunden
$C_6H_5NH.C_6H_2(NO_2)_2CH_3$	grün	„
$NH_2C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)_2CH_3$ . .	grün	„
$C_6H_2Br_3NHC_6H_2(NO_2)_2CH_3$	purpurn	Minuten
$NH_2HBr_3NHC_6H_2(NO_2)_2CH_3$ . . .	blau purpurn	„
$Br.C_6H_2.(NO_2)_2COOH$	röthlich purpurn	Stunden
$BrC_6H_2.(NO_2)_2COOC_2H_5$	rosa	„
$C_6H_5NH.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	purpurn	„
$C_6H_3NH.C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$ . .	sherryroth	„
$CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	röthlich purpurn	„
$C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2COOH$	„ „	„
$C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$ . . .	rosa	„
$NH_2C_6H_2(NO_2)COOH$	schwarz	—
$NH_2C_6H_2(NO_2)_2COOC_2H_5$	roth	—

[1]) Amer. Chem. J. 19, 199—216.

Von diesen Verbindungen sind die Toluolabkömmlinge die unbeständigsten, weit beständiger sind die Benzoësäurederivate, die sich oft einige Tage lang aufbewahren lassen. Verfasser halten es für möglich, dafs hier eine der Auffassung von V. Meyer ähnliche Erscheinung vorliegt, nur ist nicht das mittelständige, sondern ein benachbartes Wasserstoffatom ersetzt, wobei folgende Constitution für das Dinitroanissäurederivat herauskommen würde:



Diese Auffassung würde in der That die gröfsere Beständigkeit der Carboxylderivate erklären. Verdünnen mit Wasser oder Zusatz von Säuren zerstört die Färbung wieder. Zur Analyse kam ein Product, welches aus der Dinitranissäure vom Schmelzp. 179° bereitet worden war. 6 g Säure wurden im Schüttelcylinder mit 20 ccm absolutem Alkohol und mit Natriumäthylat (0,5 bis 0,6 g auf 30 ccm Alkohol) versetzt, geschüttelt und gekühlt; dann werden 100 bis 150 ccm niedrig siedendes Ligroin zugesetzt und in der Kälte stehen gelassen. Der purpurne Niederschlag wurde filtrirt und im Vacuum getrocknet und schnell analysirt. Die Verbindung entsprach der Formel $C_6H(O.CH_3)(NO_2)_2.COONaNaOC_2H_5$ und verlor bei 110° ihren Alkohol. Die Lösung des Niederschlages in Propylalkohol zersetzt sich, ehe man ihn mit Ligroin niederschlagen kann. Die Zersetzungsproducte der gefärbten Verbindung aus Bromdinitrobenzoësäure waren je nach den Bedingungen verschiedener Art. Die Endproducte sind Bromnatrium und Oxydi-m-nitrobenzoësäure, während zunächst Aethoxydinitrobenzoësäure entsteht. Und diese Aethoxysäure dürfte auch die beständigere gefärbte Verbindung bilden, die auch in einem Falle dementsprechend zusammengesetzt gefunden wurde. Die *Aethoxydinitrobenzoësäure* krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Prismen, die sich an der Luft langsam gelb färben und bei 192° schmelzen. Das Natriumsalz bildet gelbe Nadeln. Verdünnte Säuren und Alkalien verseifen leicht zur Oxysäure. Ammoniak führt sie in Chrysanissäure über. *Mr.*

C. Willgerodt. Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl. Darstellung des Diphenylchlorjods und anderer Körper[1]). — An Stelle des Acetylensilber-Silberchlorids, welches

[1]) Ber. 30, 56—58.

mit Phenyljodidchlorid bei Gegenwart von Wasser Dichloräthylphenyljodiniumchlorid[1]) liefert, wurden zur Darstellung neuer organischer Jodverbindungen die Quecksilberalkyle mit dem Phenyljodidchlorid zur Einwirkung gebracht. Quecksilberdiphenyl und Phenyljodidchlorid, im Verhältnifs 1,3 : 1, wurden in fein zerriebenem Zustande in Gegenwart von Wasser geschüttelt und dann allmählich bis zum Kochen des Wassers erhitzt, oder die beiden Körper wurden bei gewöhnlicher Temperatur vier Stunden lang im Rührapparate behandelt. Es entstehen Gemische von verschiedenen Verbindungen, von welchen die folgenden isolirt worden sind: 1. Das *Doppelchlorid*, $(C_6H_5)_2J.Cl$, C_6H_5HgCl, weifse Nadeln vom Schmelzp. 206°. 2. *Diphenyljodiniumchlorid*, $(C_6H_5)_2J.Cl$, aus kochendem Alkohol in Nadeln und Prismen sich ausscheidend, schmilzt bei 225°. Seine wässerige Lösung giebt mit Jodkalium weifses *Diphenyljodiniumjodid*, $(C_6H_5)_2J.J$, vom Schmelzp. 182°, mit Platinchlorid das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_2J.Cl]_2.PtCl_4$, in orangefarbigen Prismen, welches bei 193 bis 195°, schnell erhitzt bei 198° unter Zersetzung schmilzt. Aufserdem bildet sich bei der beschriebenen Einwirkung noch Phenylquecksilberchlorid und bei der zweiten Methode auch Jodobenzol. *Hr.*

Arthur Lachmann. Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid[2]). — In Anlehnung an die Versuche von Willgerodt[3]), welcher durch Einwirkung von Quecksilberphenyl auf Phenyljodidchlorid neben anderen Producten auch Jodoniumverbindungen erhalten hatte, wurde eine Lösung von Zinkäthyl in Benzol vorsichtig mit dem Jodidchlorid versetzt. Es bildet sich ein Additionsproduct der beiden Ingredienzien unter Entbindung von Chloräthyl, dessen Bildung jedoch nicht quantitativ verläuft. Von Wasser wird das Additionsproduct sofort zersetzt, wobei Jodbenzol so gut wie quantitativ wiedergewonnen wird. Eine Synthese fettaromatischer Jodoniumbasen erscheint auf dem angedeuteten Wege nicht aussichtsvoll. *Hr.*

John J. Sudborough. Untersuchungen in der Stilbenreihe. I.[4]). — Wirkt Phosphorpentachlorid bei möglichst niedriger Temperatur auf Desoxybenzoin, Methyl- und Aethyldesoxybenzoin ein, so entstehen ölige Stilbenderivate, während bei höherer Temperatur krystallinische Körper der gleichen Zusammensetzung sich bilden. Die öligen Modificationen werden durch Destillation mehr oder minder vollständig in die festen Modificationen verwandelt.

---

[1]) Ber. 28, 2110. — [2]) Ber. 30, 887—888. — [3]) Vorsteh. Referat. — [4]) Chem. Soc. J. 71, 218—228.

Es ist bis jetzt noch nicht entschieden, ob die öligen Substanzen nur durch Verunreinigungen von den festen Körpern verschieden sind, oder ob hier Fälle von Stereoisomerie vorliegen, da in den Stilbenderivaten zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung stehen. Es wurden zunächst nur die festen Verbindungen und einige ihrer Derivate untersucht. Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, des Desoxybenzoins, verfährt man am besten in der Weise, dafs man in eine Mischung von Benzoin (1 Thl.) und Eisessig (6 Thle.) unter Umrühren Zinkstaub (1 Thl.) allmählich einträgt und dann auf dem Wasserbade 15 bis 20 Stunden lang erwärmt, bis eine in Wasser gebrachte Lösung keine flockigen Massen, sondern ein langsam erstarrendes Oel ausscheidet. Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, dafs bei kürzerer Dauer des Erhitzens (acht Stunden) Benzil in dem Reactionsproduct sich nachweisen liefs. Dieser Körper wird bei achtstündigem Erhitzen von Benzoin mit Essigsäure allein in geringer Menge gebildet. Festes *Chlorstilben*, $C_6H_5.CH.CCl.C_6H_5$, als β-Chlorstilben von der öligen Modification zu unterscheiden, krystallisirt in grofsen, farblosen, glänzenden Tafeln, schmilzt bei 53 bis 54°, destillirt unter Atmosphärendruck bei 320 bis 324° unter geringer Zersetzung, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es unter Verlust von 1 Mol. HCl in Tolan, Schmelzp. 60°, übergeführt, durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol in Stilben, Schmelzp. 125°, verwandelt. *Chlorstilbendichlorid (Trichlordibenzyl)*, $C_6H_5.CHCl.CCl_2.C_6H_5$, wird erhalten, wenn eine Lösung von Chlorstilben in Kohlenstofftetrachlorid bei 0° im Dunkeln mit trockenem Chlor gesättigt wird. Das Dichlorid, harte, gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 102 bis 103°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und heifser Essigsäure. Bei halbstündigem Erhitzen des Dichlorids mit alkoholischem Kali entstehen cis-Tolandichlorid, Schmelzp. 143°, und trans-Tolandichlorid, Schmelzp. 63°. Bei Einwirkung von Brom auf β-Chlorstilben in Chloroform entsteht *Chlorstilbendibromid (Chlordibromdibenzyl)*, $C_6H_5.CHBr.CClBr.C_6H_5$. Es bildet farblose, gut entwickelte Prismen, schmilzt bei 127° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und heifsem Aether, fast unlöslich in Alkohol. Bei 11° lösen 100 Thle. Benzol 29,18 Thle. des Dibromids. Bei halbstündigem Kochen mit alkoholischem Kali liefert das Dibromid *Chlorbromstilben*, $C_{14}H_{10}BrCl$, farblose, flache Prismen vom

Schmelzp. 173 bis 174°, wenig löslich in Alkohol, *Dibromstilben*, $C_{14}H_{10}Br_2$, farblose Prismen oder Nadeln, vom Schmelzp. 62°, leicht löslich in Alkohol, identisch mit der von Limpricht und Schwanert[1]) beschriebenen Substanz, und endlich ein intermediäres Product vom Schmelzp. 71 bis 78°, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Werden die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelten Dämpfe unter Eiskühlung in die eisessigsaure Lösung von β-Chlorstilben eingeleitet, so scheidet sich *Chlordinitrodibenzyl*, $C_6H_5 . CH(NO_2) . CCl(NO_2) . C_6H_5$, aus in Form farbloser Prismen, welche bei 124 bis 125° schmelzen. Aus dem eisessigsauren Filtrat erhielt man durch Eingiefsen in Wasser ein Oel, welches nach einiger Zeit halb fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden gelbe, prismatische Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung gut ausgebildete monokline Prismen gewonnen vom Schmelzp. 104 bis 105°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Mitteln. Die Substanz ist chlorfrei und hat wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5 . C(NO_2) : C(NO_2) . C_6H_5$. Die Nitrogruppen haften nicht an den Benzolkernen, denn bei der Oxydation der Nitroverbindung durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wird nur Benzoësäure und kein Nitroderivat derselben erhalten. Aus dem farblosen Chlordinitrodibenzyl wurde beim Erhitzen mit alkoholischem Kali ein gelbes Oel erhalten, welches indessen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Brom lagert sich an die gelbe Verbindung nicht an. — Durch Erhitzen von Methyldesoxybenzoin mit Phosphorpentachlorid und Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser wird ein Oel erhalten, welches bei wiederholter Destillation unter vermindertem Druck zum grofsen Theil in eine krystallinische Verbindung übergeführt werden kann. Diese feste Substanz ist *Methylchlorstilben*, $C_6H_5 . CCl : C(CH_3) . C_6H_5$, bildet farblose, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 124°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, sowie in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure, es siedet bei 311° unter schwacher Zersetzung. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung nicht angegriffen und durch Natriumamalgam oder Zink und Essigsäure nicht reducirt. Das Oel, welches im Destillationsproduct das feste Methylchlorstilben begleitet, hat dieselbe Zusammensetzung. *Methylchlorstilbendibromid*, $C_6H_5 . CClBr . C(CH_3)Br . C_6H_5$, wie die entsprechende nicht methylirte Verbindung zu gewinnen, krystallisirt aus heifsem Eisessig in gut ausgebildeten, rhombischen Prismen.

[1]) JB. f. 1871, S. 379.

Es schmilzt bei 122 bis 125° unter Zersetzung, ist fast unlöslich in Alkohol und nur wenig in Aether löslich. *Methylchlorstilbendichlorid*, $C_6H_5.CCl_2.C(CH_3)Cl.C_6H_5$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine kaltgehaltene Lösung von Methylchlorstilben in Kohlenstofftetrachlorid, krystallisirt aus Eisessig in gut ausgebildeten, farblosen Prismen, schmilzt bei 130° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und heifser Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol und kaltem Aether. — *Aethylchlorstilben*, $C_6H_5.CCl:C(C_2H_5).C_6H_5$, wurde aus Aethyldesoxybenzoin auf demselben Wege wie das Methylderivat dargestellt. Das mit einem Antheile von Oel behaftete Destillationsproduct lieferte beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol sehr grofse, farblose Prismen, welche bei 60° schmelzen und unter Atmosphärendruck bei 328° destilliren. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in organischen Mitteln, wird durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam und Wasser, Zink und Essigsäure nicht verändert. *Aethylchlorstilbendichlorid*, $C_6H_5.CCl_2$ $C(C_2H_5)Cl.C_6H_5$, in gleicher Weise wie die Methylverbindung dargestellt, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, schmilzt bei 90 bis 91° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure. *Aethylchlorstilbendibromid*, $C_6H_5.CClBr.C(C_2H_5)Br.C_6H_5$, schmilzt bei 97 bis 99°, ist unlöslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. — Die Frage, ob die öligen Modificationen der beschriebenen Verbindungen, welche so leicht in feste Körper übergeführt werden können, mit diesen stereoisomer sind, kann am einfachsten durch das Studiren der mit Chlor und Brom erhaltenen Additionsproducte entschieden werden. Im Falle die öligen Modificationen des Chlorstilbens und seiner Homologen den krystallisirten Modificationen stereoisomer sind, müssen aus beiden Modificationen dieselben enantiomorphen Dichloride oder deren racemische Verbindungen entstehen, während die Dibromide aus der einen Modification von den aus der anderen Modification gebildeten, wegen der Anwesenheit von *zwei* asymmetrischen Kohlenstoffatomen, verschieden sein müssen. *Hr.*

W. R. Orndorff and C. B. Moyer. Naphtalene Tetrabromide, $C_{10}H_8Br_4$ [1]). — Nimmt man an, dafs in dem Naphtalinchlorid die vier Halogenatome sich in demselben Ring befinden, so müssen drei stereoisomere Tetrachloride existiren. In dem einen befinden sich alle vier Halogenatome in derselben Ebene über dem Benzolring; dies ist die Cis-Form. In den beiden anderen hat man es

[1]) Amer. Chem. J. 19, 262—270.

mit Enantiomorphen zu thun, mit zwei Halogenatomen über und unter der Ebene des Benzolringes, beides sind Trans-Formen. Es sind zwei Naphtalintetrachloride bekannt; das eine schmilzt bei 182°, das andere bei 116 bis 118°. Letzteres ist von Laurent (Ann. chim. phys. [2] 52, 275; [2] 59, 196) und von Fischer (Ber. 11, 735) dargestellt worden, konnte jedoch vom Verfasser nicht erhalten werden. Um zu sehen, ob das Naphtalintetrabromid in mehreren stereoisomeren Formen auftritt, wurde die Einwirkung des Broms auf Naphtalin geprüft. 100 g Naphtalin wurden mit Eis und 200 ccm 4 proc. Natronlauge vermischt und langsam mit 150 g gekühltem Brom versetzt. Eine Bromwasserstoffentwickelung war fast nicht zu bemerken. Durch mäfsig warmen Alkohol wurde unverändertes Naphtalin, sowie α-Monobromnaphtalin und 1-4-Dibromnaphtalin ausgewaschen. Das Naphtalintetrabromid wurde aus Chloroform umkrystallisirt, man erhielt so farblose Krystalle, die nach A. C. Gill monoklin sind; $a:b:c = 1,2075:1:1,4775$, $\beta = 67^{0}\,3'$. Die Isomorphie mit Naphtalintetrachlorid ist sehr zweifelhaft. Schmelzpunkt des Tetrabromids 111° unter Zersetzung; dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether, Eisessig und kaltem Alkohol. Beim Erhitzen liefert das Tetrabromid 1 : 4 Dibromnaphtalin und α-Bromnaphtalin, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Bromnaphtalin, bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte nur Phtalsäure isolirt werden. Die durch warmen Alkohol ausgewaschenen Nebenproducte der Einwirkung von Brom auf Naphtalin enthielten vielleicht noch ein Additionsproduct des Naphtalins, das aber nicht isolirt werden konnte. *Bru.*

Schwefelderivate.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von Sulfinsäuren der aromatischen Reihe. Franz. Pat. Nr. 262 787 [1]). — Aromatische Diazoverbindungen liefern beim Behandeln mit Kupferpulver in Gegenwart von schwefliger Säure *aromatische Sulfinsäuren.* Es gelang auf diese Weise folgende Sulfinsäuren zu gewinnen: *Methoxybenzolsulfinsäure* (aus o-Anisidin), *o-Toluolsulfinsäure* (aus o-Toluidin), *Benzolcarbon-o-sulfinsäure* (aus Anthranilsäure), *Naphtalin-1-sulfo-4-sulfinsäure* (aus 1-4-Naphthionsäure), *Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfinsäure* (aus m-Amidotetramethyltriphenylmethan). *Sd.*

[1]) Chemikerzeit. 21, 566.

F. A. H. Schreinemakers[1]) stellte verschiedene Amide aromatischer Sulfosäuren und zwar zunächst einige Amide der Mesitylensulfosäure dar. Mesitylensulfosäure wurde mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid umgewandelt und aus diesem die verschiedenen Amide dargestellt. Das *Mesitylensulfonamid*, durch Behandeln des Chlorids mit concentrirtem wässerigem Ammoniak gewonnen, bildet lange feine, bei 141 bis 142° schmelzende Nadeln. Das durch Einwirkung von Methylamin auf das Chlorid erhaltene *Mesitylensulfonmethylamid* krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in langen farblosen, bei 89 bis 90° schmelzenden Nadeln. Das ebenso dargestellte *Mesitylensulfondimethylamid* erhält man in farblosen, bei 45° schmelzenden Nadeln. Das in Aether sehr leicht lösliche *Mesitylensulfonäthylamid* endlich schmilzt bei 75°. Die hier beschriebenen Amide der Mesitylensulfosäure werden von wässeriger Kalilauge gar nicht oder nur wenig angegriffen, das Dimethylamid löst sich nicht darin, das Monomethylamid und das Amid selbst lösen sich zwar darin auf, werden aber aus den Lösungen durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Ferner zeigten die hier beschriebenen Amide beim Erhitzen mit Wasser die Eigenthümlichkeit, eine neue flüssige, mit der wässerigen Lösung nicht mischbare Phase zu bilden. Die Uebergangstemperatur, das ist die Temperatur, wo sich in Gegenwart von festem Amid die beiden nicht mischbaren flüssigen Phasen bilden, wurde für das Methylamid zwischen 76 und 77°, für das Dimethylamid zwischen 40 und 41° und für das Methylamid zwischen 64 und 65° gefunden. Bei der Krystallisation dieser Amide aus wässeriger, gleichzeitig noch andere Substanzen enthaltender Lösung ergab sich, dafs diese Uebergangstemperaturen durch das Vorhandensein der im Wasser aufser dem Amid noch vorhandenen Substanzen erhöht oder erniedrigt werden können und zwar steht diese Aenderung der Uebergangstemperatur im Zusammenhang mit der verschiedenen Löslichkeit der fremden zugesetzten Substanz in den beiden Schichten. Löst sie sich in gröfserer Menge in der schwachen Lösung, so steigt die Uebergangstemperatur, während sie fällt, wenn die fremde Substanz sich in gröfserer Menge in der starken Lösung löst. Von den Amiden der Pseudocumolsulfosäure schmilzt das *Pseudocumolsulfonmethylamid* bei 90 bis 91° und zeigt die Uebergangstemperatur in Wasser zwischen 79 und 80°. Das *Pseudocumolsulfondimethylamid* hat den Schmelzp. 115 bis 116°; es schmilzt unter siedendem Wasser nicht. Das *Pseudo-*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 411—424.

cumolsulfonäthylamid schmilzt bei 98°, seine Uebergangstemperatur unter Wasser wurde zu 88° bestimmt. Sowohl das Monomethyl-, wie auch das Monoäthylamid lösen sich in wässeriger Kalilauge und werden aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt. Das *m-Xylolsulfonmethylamid*, welches in Aether und Alkohol leicht löslich ist, schmilzt bei 43° und seine Uebergangstemperatur in Wasser wurde zwischen 32 und 33° gefunden. Dieses Methylamid kann aber unter Wasser bis auf gewöhnliche Zimmertemperatur abgekühlt werden, ohne dafs es wieder fest wird. Das *m-Xylolsulfondimethylamid* schmilzt bei 35°. Schliefslich wurde noch das *Phenolparasulfonamid*, $C_6H_4(-OH, -SO_2NH_2)$, in der Weise dargestellt, dafs Phenolparasulfosäure durch Behandeln mit Benzoylchlorid in die Benzoylphenolparasulfosäure, diese durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das bei 115 bis 116° schmelzende *Benzoylphenolparasulfosäurechlorid*, dieses durch Behandeln mit Ammoniak in das in Aether, Alkohol und Wasser schwer lösliche, bei 234 bis 236° schmelzende *Benzoylphenolparasulfonamid* und dieses endlich durch Kochen mit Barytwasser in das in Aether schwer, in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht lösliche, bei 176 bis 177° schmelzende *Phenolparasulfonamid* übergeführt wurde. *Wt.*

P. Bonomi Da Monte und A. Zoso. Ueber die *Stärke* einiger *Sulfonsäuren*[1]. — Verfasser untersuchen die Stärke von Tolylsulfonsäure, Toluol-p-sulfonsäure (1-4-), p-Xylylsulfonsäure (1-4-) und o-Xylol-p-sulfonsäure (1-2-4-), und zwar auf ihre Leitfähigkeit, ihr Zuckerinvertirungsvermögen und ihre Gefrierpunktserniedrigung. Es ergiebt sich übereinstimmend nach allen drei Methoden, dafs die vier Säuren annähernd von der Stärke der Salzsäure sind und zwar äufsert die Stellung der Sulfonsäuregruppe, ob im Kern oder Seitenkette, keinen merklichen Einflufs. Die Constanten nach der Ostwald'schen Verdünnungsformel sind besser constant, als die (bei den Salzen auch dieser Säuren viel besser stimmenden) nach den empirischen Formeln von Rudolphi und van't Hoff berechneten. Die Gefrierpunktsbestimmungen deuten schon bei $^1/_5$-normalen Lösungen auf nahezu vollständige Dissociation. *Ab.*

O. Hinsberg[2]) wies in einer weiteren Mittheilung[3]) über *Benzolsulfinsäure als Reagens* darauf hin, dafs Tetramethyldiaminobenzhydrol bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure sich mit der

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 467. — [2]) Ber. 30, 2803. — [3]) Siehe Hinsberg u. Himmelschein, JB. f. 1896, S. 1859.

äquivalenten Menge Benzolsulfinsäure zu einer sehr beständigen *Verbindung* vereinigt, welcher ihrem Verhalten nach die Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_3[-SO_2C_6H_5, -N(CH_3)_2]$ zukommen mufs. Man löst das Tetramethyldiaminobenzhydrol in kalter, verdünnter Salzsäure und fügt die äquivalente Menge Benzolsulfinsäure in concentrirt wässeriger Lösung hinzu. Das Additionsproduct scheidet sich nach wenigen Minuten zum gröfsten Theile krystallinisch aus, der Rest desselben wird durch Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit mit Soda ausgefällt. Das so gebildete, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigte Sulfon krystallisirt aus letzterem in weifsen, bei 194° (uncorr.) schmelzenden, in heifsem Benzol leicht, in Alkohol schwer, in Aether und Wasser kaum löslichen Nadeln. Beim Erwärmen mit Eisessig oder mit verdünnten Mineralsäuren löst es sich, ähnlich dem Tetramethyldiaminobenzhydrol, unter Salzbildung mit blauer Farbe auf; mit concentrirter Salzsäure bildet sich ein im Ueberschufs ohne Färbung leicht lösliches, saures Salz. Alkalien fällen das Sulfon aus seinen sauren Lösungen wieder aus. Dafs dasselbe wirklich die oben erwähnte Constitution besitzt, geht zunächst aus seiner Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien, wonach kein einfaches Salz der Benzolsulfinsäure vorliegen kann, und weiter auch aus dem Verlauf seiner Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervor, wobei ein schwefelhaltiges *Keton*, wahrscheinlich von der Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_3[-SO_2C_6H_5, -N(CH_3)_2]$, entsteht, dessen Bildung sich nur mit der oben erwähnten Sulfonformel vereinigen läfst. Analog der Benzolsulfinsäure vereinigen sich die aromatischen Sulfinsäuren allgemein mit Verbindungen, welche Chinonstructur besitzen — mit Chinoiden —, unter Bildung von aromatischen Sulfonen. *Wt.*

Oscar Piloty. Ueber eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid[1]). — Von Benzolsulfonsäurederivaten des Hydroxylamins waren bekannt die Dibenzsulfhydroxamsäure[2]), $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, und das Tribenzsulfhydroxylamin[3]), $(C_6H_5SO_2)_3NO$. Verfasser hat das erste bisher fehlende Glied dieser Reihe, die Benzsulfhydroxamsäure, $C_6H_5.SO_2.NH.OH$, durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf überschüssige, nach der Vorschrift von Wohl bereitete Hydroxylaminlösung dargestellt. Benzsulfhydroxamsäure ist eine sehr reactionsfähige Substanz. So entsteht bei der Oxydation mit Eisenchlorid die bei 110° schmelzende Dibenzsulfhydroxamsäure nahezu quantitativ; Chlorkalk oder

[1]) Ber. 29, 1559—1567. — [2]) Ber. 11, 615, 1590. — [3]) Ann. Chem. 141, 370.

Jod wirken ähnlich. Rauchende Salpetersäure entwickelt stürmisch rothe Dämpfe unter Bildung von Tribenzsulfhydroxylamin. Am interessantesten ist das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali. Sie wird dadurch in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure gespalten nach der Gleichung $2C_6H_5.SO_2.NH.OH + 2KOH = 2C_6H_5SO_2K + N_2O_2H_2 + 2H_2O$. Benzolsulfochlorid hat also gewissermaſsen Hydroxylamin zu untersalpetriger Säure oxydirt, indem das Chlorid selbst zu Benzolsulfinsäure reducirt worden ist. Dieser Vorgang liefert bis zu 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge an untersalpetriger Säure; er ist mithin zur Zeit die beste Methode für die Darstellung dieser bisher so schwer zugänglichen Säure. Diese eigenartige Oxydation des Hydroxylamins veranlaſste Verfasser zur Darstellung β-substituirter Hydroxylamine, um aus diesen zu Nitrosoverbindungen zu gelangen. Jedoch lieferten nur solche Hydroxylaminderivate, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist, die erwarteten Nitrosoverbindungen. β-Phenylhydroxylamin giebt glatt Nitrosobenzol, β-Benzoylhydroxylamin geht dagegen bei der analogen Behandlung in Benzaldoxim über. Die Benzsulfhydroxamsäure krystallisirt aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind, oder in compacten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126°. Durch Eintragen der theoretischen Menge methylalkoholischen Kalis in die concentrirte alkoholische Lösung der Säure wurde das Kalisalz $C_6H_6SO_3NK$ in glänzenden Blättchen erhalten, die in warmem Wasser oder warmem Alkohol sich unter Gasentwickelung zersetzten. Natriumsalz analog. Salze der Schwermetalle wurden nicht erhalten. Durch Kochen der Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wurde eine bei 85° schmelzende Diacetylverbindung gewonnen. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf in absolutem Alkohol gelöstes Phenylhydroxylamin wurde das Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin erhalten, Schmelzp. 121°. In Alkali ist der Körper löslich und wird dadurch schon in der Kälte glatt in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol gespalten. Das Benzsulfo-β-benzylhydroxylamin, auf analoge Weise dargestellt, schmilzt bei 92 bis 93°. *Th.*

T. H. Norton[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte *Derivate der Benzolsulfosäure*. Er erhielt ***Benzolsulfonbromid***, $C_6H_5SO_2Br$, durch Zusammenreiben von trockenem benzolsulfosaurem Natrium mit Phosphorpentabromid als farblose, oft einen Stich

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 835.

ins Röthliche zeigende, unter geringer Zersetzung bei 140 bis 141° (uncorr.) destillirende Flüssigkeit von öligem Aussehen und durchdringendem Geruch. Das *benzolsulfosaure Natrium*, $C_6H_5SO_3Na$, wurde durch Versetzen einer wässerigen Lösung von benzolsulfosaurem Baryum mit einer gleichen Natriumcarbonatlösung in kleinen weifsen, wasserfreien, unter Zersetzung gegen 450° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol wenig löslichen Blättchen erhalten, die sich in 1,75 Thln. Wasser von 30° und in 0,8 Thln. siedenden Wassers lösen. Das in gleicher Weise dargestellte *benzolsulfosaure Kalium*, $C_6H_5SO_3K$, krystallisirt gewöhnlich in langen feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, oder auch in langen flachen Prismen, schmilzt gegen 408°, ist unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 30° und in 0,29 Thln. siedenden Wassers. Das durch Behandeln von benzolsulfosaurem Baryum mit Ammoniumsulfat gewonnene *benzolsulfosaure Ammonium*, $C_6H_5SO_3NH_4$, ist sehr zerfliefslich. Es fängt bei 236° an sich zu zersetzen, schmilzt bei 256°, ist unlöslich in Aether und Benzol und löst sich in 1,02 Thln. kalten, in 0,31 Thln. siedenden Wassers und in 5,2 Thln. kalten und 3,1 Thln. siedenden Alkohols. Das *benzolsulfosaure Lithium*, $C_6H_5SO_3Li$, endlich krystallisirt in sternförmig gruppirten, feinen, weifsen, wasserfreien Nadeln, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen, in Aether und Benzol unlöslich sind und sich in 1,02 Thln. Wasser von 30°, in 0,5 Thln. siedenden Wassers, und in 1,5 Thln. kalten und 0,9 Thln. siedenden Alkohols lösen. *Wt.*

Eug. Bamberger und E. Hindermann[1]) berichteten über *Umlagerung der Phenylsulfaminsäure*. Sie stellten fest, dafs bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin ein Gemisch von *Phenylsulfaminsäure* und *o-Anilinsulfosäure* entsteht und versuchten erstere in letztere umzulagern, erhielten aber als Umlagerungsproduct *Sulfanilsäure*. Ob die o-Anilinsulfosäure bei dieser Reaction aus der Phenylsulfaminsäure entsteht, oder ob ihre Bildung unabhängig von dieser erfolgt, konnte noch nicht entschieden werden. Hiernach scheint auch bei der bekannten Methode der Sulfanilsäuredarstellung die Phenylsulfaminsäure das primäre Reactionsproduct zu sein, und die Umlagerung vollzieht sich erst beim Erhitzen des Baryumsalzes. *Wt.*

Eug. Bamberger u. Jac. Kunz[2]) setzten die Untersuchung von Bamberger und Hindermann[3]) über die *Umlagerung von*

---

[1]) Ber. 30, 654. — [2]) Daselbst, S. 2274. — [3]) Vorstehendes Referat.

Sulfosäuren fort und gelang es ihnen, die Phenylsulfaminsäure in die o-Anilinsulfosäure und diese in die p-Anilinsulfosäure umzulagern. Die Umlagerung der ***Phenylsulfaminsäure*** in die ***o-Anilinsulfosäure*** geschah in der Weise, dafs phenylsulfaminsaures Kalium (9 g) mit einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure (20 Tropfen) in Eisessig (25 ccm) langsam unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen wurde. Das Reactionsproduct wurde durch Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt neutralisirt, nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats durch Destillation mit Wasserdampf von geringen Mengen Anilin befreit und aus dem Destillationsrückstande nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die o-Anilinsulfosäure durch Krystallisation erhalten. Durch siebenstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (25 g) auf 180 bis 190° wurde die o-Anilinsulfosäure (8 g) in die p-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) umgewandelt. Hiernach wird die Phenylsulfaminsäure also bei niederer Temperatur in die o-Anilinsulfosäure, bei höherer Temperatur in die p-Anilinsulfosäure umgewandelt und die o-Anilinsulfosäure durch Temperaturerhöhung in die p-Anilinsulfosäure übergeführt. Auch scheint die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf β-Phenylhydroxylamin neben der Phenylsulfaminsäure sich bildende o-Anilinsulfosäure bei diesem Procefs nicht unabhängig von der Phenylsulfaminsäure, sondern als Umwandlungsproduct derselben zu entstehen.

Wt.

A. Haelssig[1]) untersuchte das *Verhalten von p-Toluolsulfinsäure gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Oxime und Aldoxime.* Er erhielt beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine absolut alkoholische oder ätherische Lösung von p-Toluolsulfinsäure *p-toluolsulfinsaures Ammonium*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_4$, in wasserhellen, unter Zersetzung bei 175° (uncorr.) schmelzenden Nädelchen, dagegen beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine heifse Benzollösung von p-Toluolsulfinsäure ein Gemisch von p-toluolsulfosaurem Ammonium und p-Toluoldisulfoxyd. In gleicher Weise entsteht beim Erhitzen von Anilin, o- und p-Toluidin und m-Xylidin mit p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung *p-toluolsulfinsaures Anilin*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.C_6H_5NH_2$, in feinen, verfilzten, weifsen, bei 118° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, heifsem Alkohol und Benzol leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, *p-toluolsulfinsaures o-Toluidin*, $C_{14}H_{17}SO_2N$, in schönen,

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 213.

wasserhellen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, heiſsem Alkohol und Benzol leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, *p-toluolsulfinsaures p-Toluidin* in verfilzten, weiſsen, bei 140° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, und *p-toluolsulfinsaures m-Xylidin*, $C_{16}H_{19}SO_2N$, in weiſsen, verfilzten, bei 129,5° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Diese Salze der p-Toluolsulfinsäure mit aromatischen Aminen liefern beim stärkeren Erhitzen blaue bis rothviolette und braune Schmieren von beträchtlicher Färbekraft, deren färbende Substanz sich aber noch nicht isoliren lieſs. Phenylhydrazin wirkt auf p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer Lösung ebenfalls unter Bildung des in äuſserst feinen, langen, asbestartig verfilzten, unter Zersetzung bei 159 bis 160° (uncorr.) schmelzenden, in Benzol und Aether nicht, in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig schwer, in alkalihaltigem Wasser leicht löslichen, weiſsen Nadeln krystallisirenden *Phenylhydrazinsalzes*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.NH_2NHC_6H_5$. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure neben p-Toluoldisulfoxyd das dem Phenylbenzolsulfazid von R. Escales[1]) analoge *Phenyl-p-toluolsulfazid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH NHC_6H_5$, welches schöne, weiſse, bei 155° (uncorr.) schmelzende, in siedendem Alkohol leicht, in Wasser, Benzol und Aether nicht lösliche Nadeln bildet, mit Natronlauge in Benzol, Stickstoff, p-toluolsulfinsaures Natrium und Wasser zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge noch einen Körper in rothen, bei 65° schmelzenden Krystallen von unbekannter Zusammensetzung liefert und auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid entsteht. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfinsäure bildet sich auch nur das *Hydrazinsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.H_2NNH_2$, in weiſsen, perlmutterglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Aether weniger leicht löslichen Blättchen, welche bei 107° (uncorr.) unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen beginnen und bei 140° fast völlig zersetzt sind. Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit Hydrazinchlorhydrat erhält man nicht einen dem Phenyl-p-toluolsulfazid analogen Körper, sondern neben p-Toluoldisulfoxyd eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{18}S_2N_2O_5$, welche sich aber nicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfochlorid bildet. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, wasserhellen, unter Zersetzung bei 180,5° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, reagirt in wässeriger Lösung schwach sauer und reducirt ammoniakalische

[1]) JB. f. 1875, S. 705 f.; f. 1877, S. 492; f. 1885, S. 1112 ff.

Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie giebt eine perlmutterglänzende, über 300° noch nicht schmelzende Schüppchen darstellende Natriumverbindung und bei der Benzoylirung ein in feinen, weifsen, unter Zersetzung bei 209,5° schmelzenden, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in Alkohol schwer löslichen Nädelchen krystallisirendes Product. Secundäre Hydrazine zeigen ein anderes Verhalten gegen p-Toluolsulfinsäure als primäre, da ein Methylphenyl-p-toluolsulfazid zu erhalten nicht gelang. Bei dem Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin bildet sich das *Hydrazinsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_2H.H_2N=N(CH_3)C_6H_5$, in seideglänzenden, verfilzten, unter Zersetzung bei 126° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser, siedendem Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroin nicht löslichen Nädelchen, welches beim Behandeln mit Salzsäure in einen in Wasser und Benzol nicht, in Aether wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslichen, unter Zersetzung bei 132° (uncorr.) schmelzenden *Körper*, $C_{28}H_{34}S_2O_8N_4$, übergeht, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Wirkt p-Toluolsulfinsäure auf eine mit Soda neutralisirte Hydroxylaminchlorhydratlösung ein, so entsteht zuerst p-toluolsulfinsaures Hydroxylamin, welches dann unter Wasserabspaltung in das weifse, seideglänzende, ohne Zersetzung bei 137° (uncorr.) schmelzende, Blättchen bildende *p-Toluolsulfonamid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2$, übergeht. Bei dem Behandeln von p-Toluolsulfinsäure mit dem nach dem Verfahren von Behrend und Leuchs[1]) dargestellten *β*-Dibenzylhydroxylamin wurden als Producte Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, *p-toluolsulfinsaures β-Benzhydroxylamin*, $C_{14}H_{17}SNO_3$ (in kleinen perlmutterglänzenden, weifsen, bei 176° unzersetzt schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Aether, Ligroin, Chloroform und Toluol nicht löslichen Blättchen), *p-toluolsulfinsaures β-Dibenzylhydroxylamin*, $C_{21}H_{23}SO_3N$ (als feines, in Wasser schwer lösliches, bei 156° [uncorr.] schmelzendes Krystallmehl), und das ebenfalls von Behrend und Leuchs (l. c.) schon beschriebene Benzylisobenzaldoxim nachgewiesen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen Acetoxim und *α*-Benzaldoxim, welche beim Zusammenschmelzen mit p-Toluolsulfinsäure, wahrscheinlich unter Bildung eines nicht isolirbaren Zwischenproductes, Aceton bezw. Benzaldehyd, p-toluolsulfosaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid liefern. In vollkommen verschiedener Weise jedoch reagiren Acetoxim und *α*-Benzaldoxim mit p-Toluolsulfinsäure in Eisessiglösung. In diesem Falle resultiren

---

[1]) JB. f. 1890, S. 923 f.

bei Anwendung des ersteren als Reactionsproducte Aceton und p-toluolsulfosaures Ammonium neben p-Toluoldisulfoxyd, Benzaldoxim liefert dagegen ein eigenthümliches, in mikroskopisch kleinen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden, in den gewöhnlichen Solventien unlöslichen Nadeln krystallisirendes Condensationsproduct, welches sich schon durch schwache Alkalien in Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid und p-Toluolsulfinsäure zerlegen läfst. *Wt.*

E. v. Meyer[1]) wies in einer Notiz über *Abkömmlinge der p-Toluolsulfinsäure* darauf hin, dafs von Jenichen eine *Verbindung* $C_6H_5SO_2C_6H_4CH_3$ erhalten worden ist, welche schöne, gelbe, bei 94,5° schmelzende und in der Wärme sich leicht zersetzende Krystalle bildet und durch Behandeln mit Anilin in alkoholischer Lösung in einen *Körper* $C_{20}H_{20}S_2O_4N_2$ umgewandelt wird, der in weifsen, bei 198° schmelzenden Nadeln krystallisirt und auch durch die Einwirkung von Methyl- und Dimethylanilin, sowie von Chinolin gewonnen wird. Wahrscheinlich liegt in demselben ein *Di-p-tolylsulfonphenylhydrazin*, $(C_6H_5-, C_7H_7SO_2-)N.NHSO_2(C_7H_7)$, vor. *Wt.*

J. Hauff. Verfahren zur Darstellung von Orthotoluolsulfosäure und Orthosulfobenzoësäure durch Oxydation von Orthothiokresol[2]). — Bei der Oxydation des nach dem Verfahren von Leuckardt und Lustig[3]) leicht rein darzustellenden Orthothiokresols mit Kaliumpermanganat wird zunächst die Sulfhydratin die Sulfosäuregruppe umgewandelt, wodurch *o-Toluolsulfosäure* entsteht. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels wird die Methylgruppe zu der Carboxylgruppe oxydirt und es entsteht *o-Sulfobenzoësäure.* Zur Darstellung von o-Toluolsulfosäure werden z. B. 12 kg o-Thiokresol, 13 kg 40 proc. Natronlauge, 32 kg Kaliumpermanganat und 1000 Liter Wasser bis zum Verschwinden der rothen Farbe erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, neutralisirt und eingedampft. Zur Darstellung von o-Sulfobenzoësäure werden 12 kg o-Thiokresol, 13 kg 40 proc. Natronlauge, 64 kg Kaliumpermanganat und 2000 Liter Wasser erhitzt. *Wt.*

Nach dem W. Majert[4]), Berlin, patentirten Verfahren erfolgt die *Darstellung und Reinigung des o-Toluolsulfosäurechlorids* in der Weise, dafs man das Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäurechlorid in der Kälte auskrystallisiren läfst. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge enthält in der Regel 70 Proc. o- und

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 272. — [2]) Chemikerzeit. 21, 1030; Franz. Pat. Nr. 266476. — [3]) JB. f. 1890, S. 1147 ff. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 905; Engl. Pat. Nr. 6581 vom 12. März 1897.

30 Proc. p-Chlorid. Von diesem Gemisch destillirt man ungefähr 30 bis 40 Gew.-Thle. im Vacuum ab. Das Destillat besteht aus fast chemisch reinem *o-Toluolsulfosäurechlorid.* Aus dem Destillationsrückstand gewinnt man durch Krystallisation in der Kälte 10 bis 12 Thle. p-Verbindung. Die Krystallmutterlauge wird wieder, wie oben, im Vacuum destillirt und der Destillationsrückstand wieder in der Kälte auskrystallisiren gelassen. *Wt.*

Société Chimique des Usines du Rhône. Verfahren zur Darstellung der Sulfochloride des Toluols[1]). Franz. Pat. Nr. 256191. — Bei Einwirkung von mindestens 4 Thln. Chlorsulfonsäure auf 1 Thl. Toluol bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur bildet sich hauptsächlich *o-Toluolsulfochlorid*, ohne dafs beträchtliche Mengen von Sulfosäuren entstehen. Zu der auf 0° abgekühlten Chlorsulfonsäure wird das Toluol unter beständigem Umrühren der Masse allmählich hinzugegeben. Nach Eintragung des Toluols wird zur Vollendung der Reaction noch 12 Stunden gerührt und die Masse alsdann auf Eis gegossen. Durch Abkühlung auf —10° läfst sich das erstarrende *p-Derivat* von dem flüssig bleibenden o-Toluolsulfochlorid trennen. *Hr.*

J. J. Griffin. m-Toluolsulfosäure[2]). — Verfasser stellte die *m-Toluolsulfosäure*, $C_6H_4(CH_3)SO_3H$, aus dem von ihm[3]) bei der Zersetzung der p-Diazo-m-toluolsulfosäure mit Alkohol gewonnenen m-Toluolsulfonamid durch sechsstündiges Erhitzen desselben im geschlossenen Rohre auf 140° dar. Dieselbe bildet eine zähflüssige Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Ba.H_2O$, krystallisirt in rechtwinkeligen Tafeln und ist in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol wenig, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich. Das *Bleisalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Pb.H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht, in starkem Alkohol weniger lösliche, kleine Blättchen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Ca.2H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und bildet ebenfalls Blättchen. Das *Natriumsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3Na.H_2O$, wird in grofsen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln erhalten. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3K.{}^1/_2H_2O$, krystallisirt in feinen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol wenig löslichen Blättchen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(CH_3)SO_3Ag$, bildet in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, am Licht sich schwärzende, rechtwinkelige Tafeln, welche eine glimmerähnliche Spaltbarkeit besitzen. Das *Magnesiumsalz*,

[1]) Monit. scientif. [4] 11, Patente, 7. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 183—199. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 163—183.

$[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Mg . 10H_2O$, wird in schönen, langen, durchsichtigen, dicken Prismen gewonnen, welche anscheinend orthorhombische und hemiëdrische Structur besitzen und an der Luft schnell Wasser verlieren. Es ist in Alkohol wenig löslich. Das *Mangansalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Mn . 6H_2O$, krystallisirt in langen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Zn . 6H_2O$, bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_4(CH_3)SO_3]_2Cu . ?H_2O$, wird in hellblauen, in Wasser und gewöhnlichem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslichen Blättchen erhalten. Das durch Behandeln von m-Toluolsulfochlorid mit Anilin im Ueberschufs gewonnene *m-Toluolsulfonanilid* krystallisirt in grofsen, monoklinen, bei 96° scharf schmelzenden, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Das analog dargestellte *m-Toluolsulfon-o-toluid* bildet Prismen und dicke Tafeln und schmilzt bei 108°. Das *m-Toluolsulfon-p-toluid* endlich krystallisirt in kleinen, bei 106° schmelzenden Prismen.

Wt.

Arthur G. Green und André R. Wahl[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Oxydation der Nitrotoluolsulfosäure*, worin sie nachwiesen, dafs man bei der Oxydation der p-Nitrotoluolsulfosäure in alkalischer Lösung, je nach dem Grade der Oxydation und der Reactionsbedingungen entweder *Dinitrodibenzyldisulfosäure* oder *Dinitrostilbendisulfosäure* erhält. Das beste Oxydationsmittel für diese Reactionen ist unterchlorigsaures Natrium, doch kann man auch Natriumsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd etc. anwenden, oder die Oxydation in alkalischer Lösung in der Anodenzelle elektrolytisch vornehmen. Die besten Bedingungen für die Bildung der Dinitrodibenzyldisulfosäure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein grofser Ueberschufs an Natronlauge, worin die gebildete Dinitrobenzyldisulfosäure fast unlöslich ist und dadurch vor der weiteren Oxydation geschützt wird. Für die Bildung der Dinitrostilbendisulfosäure haben sich eine höhere Temperatur und ein Ueberschufs an unterchlorigsaurem Natrium über die theoretisch nöthige Menge als beste Bedingungen ergeben. Bei weiterer Oxydation der Dinitrostilbendisulfosäure in alkalischer oder neutraler Lösung (am besten mit Kaliumpermanganat) findet eine glatte Spaltung derselben in 2 Mol. *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure* nach der

---

[1]) Ber. 30, 3097.

Gleichung: $(NO_2)(SO_3H)C_6H_3{-}CH{=}CH{-}C_6H_3(SO_3H)(NO_2) + O_2 = 2\,C_6H_3(SO_3H)(NO_2)COH$ statt. Die Darstellung der *p-p-Dinitrodibenzyl-o-o-disulfosäure* geschieht am besten in der Weise, dafs p-nitrotoluolsulfosaures Natrium (100 g) in warmem Wasser (1 Liter) gelöst, mit 30 Proc. Aetznatron enthaltender Natronlauge (500 ccm) versetzt und unter Erwärmen auf 40 bis 50° und unter lebhaftem Rühren eine 7 Proc. actives Chlor enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (220 ccm) langsam zufliefsen gelassen wird. Das Rühren wird fortgesetzt, bis das Reactionsgemisch auf Jodstärkepapier nur noch eine schwache Jodreaction zeigt, dasselbe dann abgekühlt, mit Wasser (2 Liter) verdünnt, und das schwer lösliche Natriumsalz abfiltrirt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Durch Behandeln in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure befreit, nach dem Abfiltriren des Braunsteins das mit Kochsalz ausgesalzene Natriumsalz in siedendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die so gewonnene freie *p-p-Dinitrodibenzyl-o-o-disulfosäure*, $C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$, ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in glimmerähnlichen Blättchen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der von Bender[1]) erhaltenen Säure, dagegen zeigte sich die von C. Ris und C. Simon[2]) gewonnene Dinitrodibenzyldisulfosäure als nicht völlig rein, sondern mit Dinitrostilbendisulfosäure verunreinigt. Das *Natriumsalz* bildet lanzettförmige, farblose Krystalle und löst sich in 60 Thln. Wasser von 18°. Das *Ammoniumsalz* ist ebenso wie das Natriumsalz in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich. Die *Anilin-* und *Phenylhydrazinsalze* entstehen beim Zusatz der Acetate dieser Basen zur Lösung des Natriumsalzes oder der freien Säure und bilden sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Mit reducirenden Agentien, wie Phenylhydrazin oder Zinkstaub, giebt die in Natronlauge gelöste Säure in der Kälte keine Färbung, beim Kochen ohne Bildung eines rothen Zwischenproductes gelbe Farbstoffe. Durch weitere Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium in alkalischer Lösung wird sie in Dinitrostilbendisulfosäure übergeführt, im Gegensatz zu dieser von Kaliumpermanganatlösung in neutraler oder schwach alkalischer, wässeriger Lösung nicht angegriffen. Zur Darstellung der *p-p-Dinitrostilben-o-o-disulfosäure* wird am besten derart verfahren, dafs das p-nitrotoluolsulfosaure Natrium (100 g) in warmem Wasser (2 Liter) gelöst,

[1]) Ber. 28, 422. — [2]) Siehe nachstehendes Referat.

mit 30 Proc. Aetznatron enthaltender Natronlauge (200 ccm) und einer 7 Proc. actives Chlor enthaltenden Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (500 ccm) versetzt und die Mischung so lange auf 50° erwärmt wird, bis das unterchlorigsaure Natrium fast ganz verschwunden ist. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure aus, welches mit Salzsäure zersetzt wird. Die so erhaltene freie *p-p-Dinitrostilben-o-o-disulfosäure*, $C_{14}H_{10}N_2S_2O_2$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln und ist anscheinend nicht identisch mit der von Fischer und Hepp[1]) beschriebenen Säure. Die Alkalisalze sind in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich, dagegen in Natronlauge oder Kochsalz haltigem Wasser kaum löslich. Das *Natriumsalz* bildet farblose, viereckige Blättchen und löst sich in 25,5 Thln. Wasser von 18°. Die *Anilin-* und *Phenylhydrazinsalze* sind ebenso wie die der Dinitrodibenzyldisulfosäure sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Die reine Dinitrostilbendisulfosäure wird beim Erhitzen mit Natronlauge nur sehr langsam verändert, in Gegenwart von Reductionsmitteln werden aber sofort gelbe und orangefarbene Farbstoffe gebildet. Beim Behandeln der Dinitrostilbendisulfosäure in der Kälte mit Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie Zinkstaub oder Phenylhydrazin, geht der Bildung der Farbstoffe die einer brillanten, safraninrothen Färbung voraus. Dieses safraninrothe Product ist mit dem bei vorsichtiger Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure entstehenden rothen Zwischenproducte wahrscheinlich identisch, beide bilden rein blaue Bleisalze. Durch Versetzen einer auf ungefähr 10° abgekühlten Lösung von dinitrostilbendisulfosaurem Natrium (20 g) in Wasser (500 ccm) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (8,75 g) in Wasser (175 ccm) und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes nach dem Abfiltriren des Braunsteins mit Salzsäure erhält man die *p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure* in fast theoretischer Ausbeute. Die Alkalisalze bilden kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Mit essigsaurem Anilin verbindet sich die Säure in wässeriger Lösung unter Bildung eines gelben Niederschlages des Anilides, mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt sie einen orangerothen Niederschlag des Hydrazons. *Wt.*

C. Ris u. C. Simon[2]) wiesen darauf hin, dafs die von ihnen dargestellte *p-Dinitrodibenzyldisulfosäure* resp. deren Salze mit dem von Bender[3]) als Nebenproduct aus der Mutterlauge der

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1083. — [2]) Ber. 30, 2618. — [3]) Ber. 28, 422.

durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluol-o-sulfosäure entstehenden gelben Farbstoffe erhaltenen Körper nicht ganz identisch ist. Sie erhielten das *dinitrodibenzyldisulfosaure Natrium*, $C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2Na$, durch Versetzen einer Lösung von p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium (100 g) in heifsem Wasser (600 ccm) mit einer 2 Proc. unterchlorige Säure enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit (800 ccm) und Natronlauge (500 g) von 40° Bé., Erhitzen auf 70°, rasches Abkühlen nach wenigen Minuten auf 30° mittelst Einwerfens von Eisstücken und Umkrystallisiren des ausgefallenen Salzes aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Salz ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das p-nitrotoluolsulfosaure Natrium. Wird eine kalte, wässerige Lösung des Salzes mit Natronlauge versetzt und eine geringe Menge eines organischen Reductionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol, hinzugefügt, so tritt Rothfärbung ein, während bei der p-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Verhältnissen keine Färbung eintritt. Die erste Krystallmutterlauge des Natriumsalzes enthält noch ein Salz, welches bei der eben angeführten Reaction zuerst eine intensiv blaue Färbung zeigt, welche allmählich in Roth übergeht. Das Natriumsalz zersetzt sich erst beim Erhitzen weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Das *Baryumsalz*, welches auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes erhalten wird, ist krystallinisch und schwer löslich. Beim Behandeln der p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit sauren Reductionsmitteln erhält man die auch in siedendem Wasser fast unlösliche *Diamidodibenzyldisulfosäure*, $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$, welche zum Unterschiede von der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, die nur eine sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. *Wt.*

Die Darstellung von *Trimethylmethandimethylbenzolsulfosäure* [1]) nach dem Franz. Pat. Nr. 257127 vom 16. Juni und 25. Sept. 1896 geschieht in der Weise, dafs man Schwefelsäure auf ein Gemisch von Dimethylbenzol, Trimethylmethan, Aethylbenzol, Dimethyläthylmethan und Terpentin einwirken läfst und das mit Anthrachinonsulfosäure gemischte Product nitrirt. *Wt.*

J. Troeger und F. Bolm. Ueber Sulfonketone der Naphtalinreihe [2]). — Die Untersuchung ist eine Erweiterung der schon von R. und W. Otto erschlossenen Reihe der Sulfonketone, die diese durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Chlorketone

---

[1]) Monit. scientif. [4] 11, Patente, 85. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 398—416.

erhielten. Läſst man in wässerig-alkoholischer Lösung β-naphtalinsulfinsaures Natrium auf Chloraceton einwirken, so vollzieht sich die Reaction: $CH_3CO.CH_2Cl + C_{10}H_7SO_2Na = NaCl + CH_3.CO.CH_2.SO_2C_{10}H_7$. Die bräunliche, alkoholische Lösung wird vom Kochsalz filtrirt und das Sulfonketon in einer Ausbeute von 80 Proc. aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Eisessig in weiſsen, langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 130° erhalten. Das *Mono-β-naphtylsulfonaceton* ist in den organischen Lösungsmitteln, sowie in heiſsem Wasser gut löslich und giebt ein *Oxim*, $CH_3C(NOH).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, das aus sehr verdünntem Alkohol in weiſsen Blättchen vom Schmelzp. 178° erhalten wird. Das mit Phenylhydrazin erhaltene *Hydrazon*, $CH_3.C(N_2C_6H_5).CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, wurde aus Eisessig in gelblichen, in organischen Mitteln gut löslichen Krystallkörnern erhalten, die bei 147° schmelzen. Das *Phenylmercaptol*, $CH_3.C(S.C_6H_5)_2CH_2.SO_2C_{10}H_7$, durch Condensation des Sulfonketons mit Thiophenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in weiſsen, büscheligen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Es ist in den organischen Mitteln leicht, in Wasser nicht löslich. Ammoniak wirkt auf das Sulfonketon nach der Gleichung ein: $C_{10}H_7SO_2CH_2CO.CH_3 + NH_3 = N_2O + C_{10}H_7SO_2.CH_2.C(:NH).CH_3$. Das *Acetamin* bildet aus Alkohol weiſse Blättchen vom Schmelzp. 124°. Läſst man auf das Sulfonketon Natriumbisulfit einwirken, so erhält man einen voluminösen Krystallbrei, die wahrscheinliche Bisulfitverbindung wird jedoch schon beim Waschen mit H_2O wieder gespalten. Ebenfalls konnte kein Cyanhydrin erhalten werden. Mit heiſser Permanganatlösung wurde neben Kohlensäure und Essigsäure Naphtylsulfonsäure erhalten. Vermuthlich entsteht in erster Phase Naphtylsulfonameisensäure und Naphylsulfonessigsäure, die dann in die obigen Producte zerfallen. Ein *Monobromsulfonketon*, $C_{10}H_7SO_2.CH_2CO.CH_2Br$, wurde erhalten, als 10 g Sulfonaceton und 40 ccm Eisessig bei Wasserbadtemperatur tropfenweise mit 6,5 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt wurden. Das Bromid ist ein weiſses Krystallpulver vom Schmelzp. 130 bis 132° und ist in Aether und Wasser unlöslich. Bei Einwirkung von 4 At. Brom wurde das *Dibromid*, $C_{10}H_7SO_2.CH_2.CO.CHBr_2$, in weiſsen, radial gruppirten Nädelchen vom Schmelzp. 155 bis 157° erhalten. Durch einen Ueberschuſs an Brom scheinen schlieſslich 4 At. Brom einzutreten. Es gelang nicht, in dem Monobromid das Brom durch Hydroxyl oder Cyan zu ersetzen. Das Monobromid und β-naphtylsulfinsaure Natrium condensiren sich zu dem bei 200° schmelzenden Dinaphtylsulfonaceton, dessen feine weiſse Nadeln nur in Essigester und Eisessig

löslich sind. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wirken die Ketonreagentien auf das Dinaphtylsulfonketon nicht ein, es gelang schliesslich, bei 140° im Rohr ein Oxim zu erhalten, das aus Eisessig in feinkörnigen Krystallen vom Schmelzp. 116° erhalten wird und das in Wasser, Aether und Ligroin unlöslich ist. Vermischt man alkoholische Lösungen des Monobromids mit tolylsulfinsaurem Salz, so kommt man zu dem bei 185° schmelzenden β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton, β-$C_{10}H_7SO_2$–CH_2–CO–CH_2–SO_2.C_7H_7–p. Dieses Disulfonketon reagirt nicht mehr mit Cyankalium, Bisulfit und Thiophenol, dagegen wurde im Rohr bei Wasserbadtemperatur das Oxim vom Schmelzp. 158° erhalten, das aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen krystallisirt. Ebenfalls konnte durch Erhitzen im Rohr das *Phenylhydrazon* erhalten werden, das in goldgelben Nädelchen vom Schmelzp. 186° krystallisirt. Das *β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetonamin* wurde ebenfalls im Rohr bei 100° dargestellt und bildet ein weisses Krystallmehl. Analog wurde erhalten aus dem Monobromid und Benzolsulfinsäure *β-Naphtylphenylsulfonaceton*, weisse Nadeln, Schmelzp. 144°, daraus bei gewöhnlichem Druck das *Oxim*, kurze Nädelchen, Schmelzp. 167°. Phenylhydrazin wirkt nur unter Druck ein; das gebildete *Hydrazon* besteht aus gelbweissen Nädelchen vom Schmelzp. 175°. — Aus Thiophenolnatrium und dem Monobromid resultirt das in Blättchen krystallisirende *Thiophenyl-β-naphtylaceton*, Schmelzp. 141°. Oxydation mit mässig warmer Kaliumpermanganatlösung führt zum β-Naphylphenylsulfonaceton. β-Thionaphtyl-β-naphtylsulfonaceton, weisse Blättchen vom Schmelzp. 133°, wird ebenso zum Di-β-naphtylsulfonaceton oxydirt. Das *Mono-α-naphtylsulfonaceton* zeigt wenig Neigung zur Krystallisation, konnte jedoch aus Essigester-Petroläther in langen Nadeln erhalten werden, die bei 65° schmelzen. Das *Oxim* ist ein gelbbraunes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. *Mr.*

H. E. Armstrong u. W. P. Wynne. Umwandlung von Chlornaphtalindisulfosäuren in Dichlornaphtalinsulfosäuren[1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dass in der Naphtalinreihe das Behandeln der Sulfochloride mit Phosphorpentachlorid als sicheres Mittel zur Bestimmung der Constitution dient. So erhält man beim zweistündigen Erhitzen von 2-Chlornaphtalin-4′:2′-disulfonchlorid mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 175° 2 : 4′ : 2′-Trichlornaphtalin und 2 : 4′-Dichlornaphtalin-2′-sulfonchlorid. Die *2 : 4′-Dichlornaphtalin-2′-sulfosäure* giebt ein schwer

[1]) Chem. News 76, 68—69.

lösliches *Baryumsalz*, welches mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Das ebenfalls schwer lösliche *Kaliumsalz* bildet dünne Tafeln und enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *Amid* der Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Das *Sulfonchlorid* wird aus der Benzollösung in kleinen, bei 156° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 290° 2 : 4'-Dichlornaphtalin. Wird 2-Chlornaphtalin-1' : 3'-disulfonchlorid in analoger Weise mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so erhält man neben 2 : 3' : 1'-Trichlornaphtalin ein Gemisch von 2 : 1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfonchlorid und 2 : 3'-Dichlornaphtalin-1'-sulfonchlorid. Die *2 : 1'-Dichlornaphtalin-3'-sulfosäure*, welche hier hauptsächlich entsteht, giebt ein wasserfreies, in länglichen Tafeln krystallisirendes *Kaliumsalz*. Das *Amid* der Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 218° schmelzenden Nadeln. Das *Sulfonchlorid* wird aus Benzol und Petroläther in kleinen, bei 130° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten, es liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 290° 2 : 1'-Dichlornaphtalin. Die anderen α-β-Disulfonchloride verhalten sich analog, nur geht die Tendenz zuerst immer dahin, nur eins der beiden möglichen Dichlornaphtalinsulfonchloride zu bilden, zweifellos weil die Gruppe SO_2 des Radicals SO_2Cl, ebenso wie das Radical SO_3H, leichter aus der α-, als aus der β-Stellung entfernt wird. *Wt.*

H. E. Armstrong u. W. P. Wynne. Umwandlung von 1 : 1'-Dichlornaphtalin in 1 : 4'-Dichlornaphtalin durch Salzsäure. Producte der Hydrolyse der 1 : 1'-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure[1]). — Die Verfasser fanden, dafs *1 : 1'-Dichlornaphtalin* beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 290° vollständig in das isomere *1 : 4'-Dichlornaphtalin* umgewandelt wird. Diese Umwandlung scheint sich nicht bei Temperaturen unter 200° zu vollziehen, sie tritt bei 250° auf und ist vollständig bei 290°. Sie geht aber nicht vor sich, wenn man 1 : 1'-Dichlornaphtalin für sich allein oder mit Wasser, oder mit concentrirter Phosphorsäure bis auf 300° erhitzt, dagegen vollzieht sie sich auch beim Erhitzen des 1 : 1'-Dichlornaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure. Keins der isomeren Dichlornaphtaline zeigt irgend welche Tendenz, sich unter diesen Bedingungen umzuwandeln. Ein dem 1 : 1'-Dichlornaphtalin analoges Verhalten zeigt auch die *1 : 1'-Dichlornaphtalin-*

---

[1]) Chem. News 76, 69—70.

3-sulfosäure. Während die isomere α-Sulfosäure sich schon bei 230° hydrolysirt und dabei nur 1:1'-Dichlornaphtalin giebt, welches hydrolytisches Agens man auch anwenden mag, wird die β-Sulfosäure dagegen nicht unter 285° hydrolysirt und giebt je nach dem verwendeten hydrolytischen Agens nicht weniger als drei Dichlornaphtaline. Die *1:1'-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure* wird neben 1:1':3-Trichlornaphtalin beim Erhitzen von 1-Chlornaphtalin-1':3-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 160° erhalten. Das *Kaliumsalz* bildet krystallwasserfreie, längliche, in Wasser schwer lösliche Tafeln. Das *Amid* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, feinen, bei 197° schmelzenden Nadeln. Das Chlorid wird, aus Benzol krystallisirt, in dünnen, bei 158° schmelzenden Blättchen gewonnen, und wird durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 170° oder für sich allein auf 200 bis 230° in 1:1':3-Trichlornaphtalin übergeführt. Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes der 1:1'-Dichlornaphtalin-3-sulfosäure mit verdünnten Säuren (1 proc. Schwefelsäure, 50 proc. Phosphorsäure) im geschlossenen Rohre bei 290° erhält man *1:1'-Dichlornaphtalin*, dagegen bei der Hydrolyse desselben unter gleichen Bedingungen mit 5 proc. Schwefelsäure oder 60 proc. Phosphorsäure *1:4'-Dichlornaphtalin.* Wird die Hydrolyse endlich durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, anstatt im geschlossenen Rohre, im überhitzten Dampfstrom bewirkt, so erhält man unerwarteter Weise *1:2'-Dichlornaphtalin.* Da das 1:2'-Dichlornaphtalin sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert, ist es kein Zwischenproduct bei der Umwandlung des 1:1'-Dichlornaphtalins in 1:4'-Dichlornaphtalin. Von den Trichlornaphtalinen ist die 1:2:8-Modification die einzige, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Umwandlung erleidet. *Wt.*

L. T. C. Schey. Mono- und Dimethylamid der β-Naphtalinsulfosäure [1]). — Zur Darstellung der β-Naphtalinsulfosäure wurden 50 g Naphtalin vier Stunden lang mit 60 g concentrirter Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhitzt, das Reactionsproduct in heifses Wasser gegossen, vom unangegriffenen Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat mit Kalkmilch neutralisirt und das Calciumsalz der β-Naphtalinsulfosäure durch fractionirte Krystallisation von den gleichzeitig gebildeten Calciumsalzen der Disulfosäure und α-Sulfosäure getrennt. Das Calciumsalz wurde in das Natriumsalz und dieses durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das bei 76° schmelzende Sulfochlorid umgewandelt. Dasselbe (10 g) wird

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 181—183.

durch Behandeln mit Methylaminchlorhydrat (3 g) unter Zusatz der nöthigen Menge Kalilauge, um das Methylamin in Freiheit zu setzen, in das *Monomethylamid*, $C_{10}H_7SO_2NHCH_3$, übergeführt, welches eine weifse, krystallinische, bei 107° schmelzende, in kaltem Wasser, Aether und Petroläther schwer, in heifsem Wasser, absolutem Alkohol, Chloroform und Benzol leicht lösliche Masse bildet. Das in analoger Weise dargestellte *Dimethylamid*, $C_{10}H_7SO_2N(CH_3)_2$, krystallisirt in glänzenden, bei 96° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in Petroläther schwer, in absolutem Alkohol leicht, in Chloroform, Aether und Benzol sehr leicht löslichen Tafeln. *Wt.*

J. Troeger u. W. Grothe[1]) berichteten über die *Darstellung der Kaliumsalze der α- und β-Naphtalinthiosulfosäure und der o-Toluolthiosulfosäure.* Sie erhielten das *Kaliumsalz der α-Naphtalinthiosulfosäure*, $C_{10}H_7SO_2SK$, durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf α-Naphtalinchlorid in Gestalt von schmutzig weifsen, kein Krystallwasser enthaltenden Blättchen. Das *Kaliumsalz der β-Naphtalinthiosulfosäure* wird in derselben Weise gewonnen. Das durch Einwirkung von o-Toluolsulfonchlorid auf eine alkoholische Kaliumsulfidlösung erhaltene *Kaliumsalz der o-Toluolthiosulfosäure*, $C_7H_7SO_2SK$, bildet schöne, weifse Krystalle. Läfst man aber o-Toluolsulfonchlorid auf eine concentrirte, wässerige Natriumsulfidlösung einwirken, so erhält man das *Natriumsalz* der *o-Toluolthiosulfosäure*, $C_7H_7SO_2SNa$, in Gestalt eines schmutzig grauen Krystallpulvers. *Wt.*

Read Holliday Sons, Ltd., Jos. und Jas. Turner in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung von grauen, braunen und schwarzen Baumwollfarbstoffen[2]). Engl. Pat. Nr. 11370 vom 26. Mai 1896. — Man gewinnt Baumwollfarbstoffe durch Erhitzen von benzol- und naphtalinsulfosauren Salzen oder ihren Homologen, wie auch sulfonirten Nitrosohydroxybenzol- oder -naphtalinderivaten und ihren Homologen, Diamidonaphtalin, und deren Sulfosäuren mit Schwefel oder Schwefelnatrium. Der Schmelze können gleichzeitig Phenole, Naphtole, deren Nitro-, Nitroso-, Amido-, Amidohydroxy- oder Dihydroxyderivate, ferner Amido-, Amidohydroxy- oder Dihydroxyderivate von Nitro- oder Nitrosophenolen oder -naphtolen, oder endlich die Sulfosäuren der genannten Stoffe zugesetzt werden. *Sd.*

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 470. — [2]) Chem. Ind. 21, 581.

Aminoderivate.

Wassilij Solonina. Ueber die Trennung der primären, secundären und tertiären Amine nach O. Hinsberg's Verfahren[1]). — Der Verfasser zeigt, dafs bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf primäre Amine neben alkalilöslichen noch alkaliunlösliche Verbindungen entstehen, die durch Einwirkung zweier Moleküle Sulfochlorid auf ein Molekül Amin zu Stande kommen; bei Anwendung der Hinsberg'schen Trennungsmethode der Basen durch Benzolsulfochlorid (Ber. 23, 2963) ist daher ein Ueberschufs an diesem Reagens zu vermeiden, und der in Alkali unlösliche Theil des Reactionsproductes auf Anwesenheit von Derivaten primärer Basen zu prüfen. Folgende in Alkali unlösliche Abkömmlinge primärer Amine werden vom Verfasser beschrieben. Dibenzolsulfonbenzylamid — aus Benzylamin und überschüssigem Benzolsulfochlorid oder aus Benzolsulfobenzylamid und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung — vom Schmelzp. 136°, löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkali, zerfällt mit Chlorwasserstoffsäure bei 160 bis 180° in Benzylamin und Benzolsulfosäure; Benzoylbenzolsulfonbenzylamin — aus Benzoylchlorid und Benzolsulfonbenzylamin in alkalischer Lösung, Schmelzp. 70 bis 71°, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkali; Benzolsulfonisobutylamid (Schmelzp. 53°) liefert mit Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,50) das in Wasser und Alkali unlösliche Benzolsulfonisobutylnitramid (Schmelzp. 62°), mit Benzoylchlorid das Benzoylbenzolsulfonisobutylamid (Schmelzp. 113 bis 114°), welches in Wasser und Alkali gleichfalls unlöslich ist. Mit Isoamylamin wurden dargestellt: das Benzolsulfonisoamylamid — als dickes, farbloses, in Alkali lösliches Oel, und dessen zwei alkaliunlösliche Derivate: Benzolsulfonisoamylnitramid (Schmelzp. 46,5°) und Dibenzolsulfonisoamylamid (Schmelzp. 71,5°). *Br.*

W. Hentschel. Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethylanilin[2]). — W. Hentschel liefs Chlorstickstoff in 5- bis 10 proc. Benzollösung (vgl. Ber. 30, 2642) auf benzolisches Anilin wirken und erhielt hierbei glatt das bei 78° schmelzende symmetrische Trichloranilin. Wird die Reaction unterbrochen und das Product vor Beendigung mit Wasser ge-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 404—410; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 848. — [2]) Ber. 30, 2645—2649.

kocht, so entsteht Anilinschwarz. Das anfangs als Zwischenproduct erwartete Diazoamidobenzol konnte nicht nachgewiesen werden. Aus Methylanilin entsteht analog das bisher unbekannte symmetrische Trichlormethylanilin vom Schmelzp. 28,5° und Siedep. 256°, sein salzsaures Salz kann mit Chromsäure zu salzsaurem, symmetrischem Trichloranilin oxydirt werden. Als Nebenproduct bei der Darstellung entsteht ein nicht untersuchter Farbstoff. Aus Dimethylanilin entsteht ein in der Kälte indifferenter Körper von der Formel $C_{24}H_{11}N_2Cl_{19}$, Schmelzp. 117°. Derselbe spaltet beim trockenen Erhitzen eine 5 Mol. entsprechende Menge von HCl ab. Die Substanz scheint dann noch zu einem Körper $C_{24}H_6N_2Cl_{14}$ resp. $C_{24}H_{20}N_2$ (Tetraphenylhydrazin?) in Beziehung zu stehen.

Mg.

D. Tombeck[1]) berichtete über einige *Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen.* Er erhielt durch Behandeln einer 25 proc. Chlorzinklösung mit Anilin die *Verbindung* $ZnCl_2 . (C_6H_5NH_2)_2$ in sehr kleinen, prismatischen Nadeln, und ebenso aus Cadmiumchlorid und Anilin die *Verbindung* $CdCl_2 . (C_6H_5NH_2)_2$ in Form eines asbestartigen Körpers. Beide Verbindungen sind in Wasser wenig, in der Hitze etwas mehr als in der Kälte löslich, werden durch den Sauerstoff der Luft verändert und durch Hitze zersetzt. Die Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 100°; als Rückstand hinterbleibt Chlorzink resp. Cadmiumchlorid. Mit Zink- und Cadmiumbromid giebt Anilin die *Verbindungen* $ZnBr_2 . (C_6H_5NH_2)_2$ und $CdBr_2 . (C_6H_5NH_2)_2$, von denen die erstere in kleinen, an der Luft sich verändernden Krystallen, die letztere in fast centimeterlangen, farblosen, an der Luft sich bräunenden Nadeln erhalten wird. Mit Zink- und Cadmiumjodid endlich liefert Anilin die *Verbindungen* $ZnJ_2 . (C_6H_5NH_2)_2$ und $CdJ_2 . (C_6H_5NH_2)_2$, von denen die erstere in grofsen, fast undurchsichtigen, leicht bräunlich gefärbten Prismen, die letztere in sehr langen, sehr dünnen, farblosen, über 150° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Die Löslichkeit dieser beiden Verbindungen in Wasser nimmt mit der Wärme rasch zu. Analoge Verbindungen erhält man beim Behandeln von Kupferchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w. mit Anilin in alkoholischer Lösung und ebenso verbinden sich auch die höheren Homologen des Anilins, die Toluidine, Xylidine u. s. w. mit verschiedenen Haloidsalzen, insbesondere mit den Zink- und Cadmiumhaloidsalzen. So giebt Cadmiumjodid mit o-Toluidin die Verbindung $CdJ_2 . (C_7H_9N)_2$, welche sehr feine

[1]) Compt. rend. 124, 961.

Nadeln bildet. Endlich geben auch die Pyridinbasen und die Ammoniakderivate der fetten Reihe ebenfalls Verbindungen dieser Art. *Wt.*

D. Tombeck. Ueber Verbindungen von Metallsalzen mit den Homologen des Anilins und ihren Isomeren [1]). — Wird eine mit einem Fünftel ihres Volumens Wasser vermischte alkoholische Lösung von Zinkchlorid zu einer alkoholischen Lösung von *o-Toluidin* gegeben, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der bei erhöhter Temperatur vollkommen löslich ist. Bei Abkühlung erstarrt die Flüssigkeit zu einer verfilzten, krystallinischen Masse, welche beim Pressen zwischen Fliefspapier sehr feine Nadeln der Verbindung $(C_7H_9N)_2ZnCl_2$ liefert. Unter ähnlichen Bedingungen geben $ZnBr_2$ und ZnJ_2 Nädelchen von der Zusammensetzung $(C_7H_9N)_2ZnBr_2$ und $(C_7H_9N)_2ZnJ_2$. Die weifsen Krystalle färben sich schnell an der Luft und verlieren Toluidin schon bei geringer Erhöhung der Temperatur. Cadmium giebt die Verbindungen gleicher Art: $(C_7H_9N)_2CdCl_2$, $(C_7H_9N)_2CdBr_2$, $(C_7H_9N)_2CdJ_2$. — Ebenso wie Anilin mit Kupferchlorid die Verbindung $(C_6H_7N)_2CuCl_2$ liefert [2]), giebt Toluidin mit Kupferchlorid, -bromid und -jodid(?) analoge, an der Luft äufserst leicht veränderliche Verbindungen. — In gleicher Weise werden mit *Xylidin* und Zinkchlorid Krystalle der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2ZnCl_2$ erhalten, welche der analogen Verbindung des Toluidins sehr ähnlich sind. Krystallinische Körper derselben Art entstehen mit $CdCl_2$, sowie mit den Bromiden und Jodiden von Zink und Cadmium. Diese Verbindungen bilden sich unter merklicher Wärmeentwickelung und besitzen eine gewisse Beständigkeit. — Das dem Anilin isomere *Picolin* liefert mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden mehrerer Metalle Verbindungen, welche der Formel $(C_6H_7N)_2MR_2$ entsprechen. Die beim Mischen der alkoholischen Lösungen entstehenden amorphen Niederschläge sind nur theilweise bei erhöhter Temperatur löslich. Aus dem Filtrat setzen sich bei langsamer Verdunstung nach einigen Tagen voluminöse Krystalle ab. Die mit $ZnCl_2$ und CdJ_2 erhaltenen können eine Kantenlänge von mehreren Millimetern erreichen. Sie sind farblos und doppelbrechend. — *Lutidin*, isomer mit Toluidin, und *Collidin*, isomer mit Xylidin, liefern ebenfalls gut krystallisirende Verbindungen, welche sich indessen nicht sofort, sondern mitunter erst nach mehreren Wochen aus ihren alkoholischen Lösungen absetzen. Alle diese Körper sind

---

[1]) Compt. rend. 124, 1531—1534; vgl. daselbst 74, 961. — [2]) Destrem, JB. f. 1878, S. 459.

wenig in Wasser löslich, sie verlieren ihren basischen Bestandtheil bereits bei gewöhnlicher, schnell bei erhöhter Temperatur. Die Tension der Dämpfe, welche sie entlassen, kann sichtbar gemacht werden, wenn man die Krystalle auf lauwarmes Wasser bringt; diese machen alsdann drehende Bewegungen, wie dieses vom Campher bekannt ist. *Hr.*

H. Goldschmidt u. Curt Wachs. Ueber Anilidbildung[1]. — Die Untersuchung über die Umlagerung der Diazoamidokörper hatte zu der Ansicht geführt, dafs in der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin Spaltung in die Componenten stattfände und dann der ionisirte Theil der freien Säure die Umlagerung bewirke. Ist diese Auffassung richtig, so besteht zwischen einer Lösung von Essigsäure in Anilin uud Essigsäure in Alkohol kein Unterschied, und es steht zu erwarten, dafs die Veresterung und die Anilidbildung von denselben Gesetzen abhängen. Es mufs demnach für die Anilidbildung ebenso wie für die Veresterung die Beziehung gelten, dafs in einer verdünnten Lösung der anilidbildenden Säure in der Base eine bimolekulare Reaction verläuft, deren Geschwindigkeit mit der Säureconcentration wächst. Die Gegenwart einer starken, zur Anilidbildung unfähigen Säure macht den Reactionsverlauf zu einem monomolekularen und unabhängig von der Concentration der anildbildenden Säure. In diesem Falle wächst die Geschwindigkeit mit der Concentration des Katalysators. In dem System Anilin + Essigsäure fand in der That eine um so schnellere Anilidbildung statt, je stärker die Concentration der Essigsäure war. Bei der Berechnung der Ordnung (n) der Reaction nach der van 't Hoff'schen Gleichung:

$$n = log\left(\frac{d\,C_1}{d\,t} : \frac{d\,C_2}{d\,t}\right) : log\,(C_1 : C_2)$$

ergab sich $n = 2{,}08$. Die von Noyes aufgestellte Gleichung:

$$n = 1 + \frac{log\,(t_1 : t_2)}{log\,(C_1 : C_2)}$$

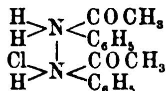
ergab $n = 1{,}96$. Demnach ist die Anilidbildung wirklich bimolekular. Die von Donnan bezweifelte Autokatalyse bei der Esterbildung hält Verfasser auch im vorliegenden Fall aufrecht. Die nach der Gleichung der bimolekularen Reactionen berechnete Constante sinkt in den concentrirten Lösungen stärker als in den verdünnten, was Verfasser zum Theil auf die im ersten Fall vermehrte Wasserbildung zurückführen zu müssen glaubt. Das

[1] Zeitschr. physik. Chem. 24, 353—365.

System Anilin-Propionsäure und o-Toluidin-Essigsäure zeigte analoge Erscheinung, nur geht die Bildung langsamer vor sich. Zusatz von Pikrinsäure, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff beschleunigen die Reaction, die dann monomolekular verläuft. Das Wasser übt hierbei dieselbe Rolle wie in obigem Beispiele. Zum Schlufs weist Verfasser noch darauf hin, dafs zwischen der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin und der Lösung eines krystallwasserhaltigen Salzes in Wasser, insofern man annimmt, dafs in der wässerigen Lösung kein Krystallwasser gebunden ist, vollkommene Analogie besteht. *Mr.*

J. Carry Fell in London. Herstellung von Acetanilid und von Acettoluidin [1]). Engl. Pat. Nr. 6220 vom 9. März 1897.. — Man läfst zur Gewinnung der Acetverbindungen verdünnte Essigsäure (33 bis 50 Proc. Essigsäure enthaltend) oder sogar rohen Holzessig unter Druck zwischen 150 bis 160° auf Anilin oder Toluidine einwirken. *Sd.*

H. L. Wheeler, Bayard Barnes and J. H. Pratt. On the Halogen Addition-Products of the Anilides [Third Paper] [2]). — Die Anilide vermögen Additionsproducte mit Brom oder Jod nur bei Gegenwart von Halogenwasserstoff zu bilden. Diese Additionsproducte sind daher Perhalide und man nahm an, dafs dieselben Abkömmlinge von substituirten Ammoniumsalzen und dem Cäsium- und Ammoniumperhalid vollkommen analog seien. Krystallographische Messungen zeigten nun, dafs das Ammoniumtrijodid vollkommen analog ist den Perhaliden der Alkalimetalle, dafs aber die Perhalide der Anilide mit diesen Salzen keinerlei Analogie zeigen. Alle Perhalide der Anilide enthalten 2 Mol. Anilid auf 1 Mol. Halogenwasserstoff, sie bilden also 2 : 1 Salze, daneben 1 : 1 Salze. Die isomeren Imidoester dagegen bilden 1 : 2 Salze. Da nun Formanilid 2 : 1 Salze giebt, so ist anzunehmen, dafs es die normale Structur der Anilide hat. Von den in Frage kommenden Constitutionsformeln hält Verfasser die nachfolgende für die wahrscheinliche:



Von den Bromiden der Alkalimetalle giebt nur Cäsiumbromid ein Perhalid mit Jod, $CsBrJ_2$, die Hydrobromide der Anilide dagegen vereinigen sich leicht mit Jod. In trockenem Zustande sind die jodhaltigen Perhalide ziemlich beständig. Ammoniumtrijodid,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 559. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 672—682.

$NH_4J.J_2$, bildet rhombische Krystalle, die denen der Trijodide der Alkalimetalle isomorph sind: $a:b:c = 0,6950:1:1,1415$. Das Jodhydrochlorid des Acetanilids, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HClJ_2$, entsteht, wenn man 2:1 oder 1:2 Salz und Jod in heifsem Eisessig löst; dunkelblaue Nadeln, die leicht Jod verlieren. Das Jodhydrobromid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HBrJ_2$, bildet dunkelrothe, trikline Prismen. Sättigt man die Lösung des Anilids in Essigäther mit Jodwasserstoff, so entsteht nur das 2:1 Hydrojodid, das das Jodhydrojodid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HJ.J_2$, bildet; grofse monokline Krystalle. Von p-Bromacetanilid sind folgende Verbindungen hergestellt: $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HClJ_2$, dunkelviolette Nadeln; $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HBrJ_2$, rothe Prismen; $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HJJ_2$, dunkelrothe, trikline Krystalle, und $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2HJJ_4$, tiefrothe, monokline Zwillinge. Aus Methyl-m-nitracetanilid entsteht direct nur 1 : 1 Hydrobromid. Dasselbe bildet farblose Nadeln und giebt mit Brom das Bromhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2HBrBr_2$, dunkelgelbe, dicke Prismen. Das Jodhydrobromid, $(C_6H_4NO_2NCH_3COCH_3)_2HBrJ_4$, besteht aus mikroskopischen, schwarzen Nadeln, deren Pulver dunkel flaschengrün ist. Leitet man Chlorwasserstoff in eine Lösung von Formanilid in trockenem Benzol, so entsteht ein Gemisch von 2:1 und 1:1 Salzen. Das 2:1 Hydrochlorid, $(C_6H_5NHCHO)_2HCl$, ist hygroskopisch und zersetzlich. Ebenso verhält sich das 2:1 Hydrojodid, das sich aus Benzol in Nadeln abscheidet. Das 1:1 Hydrojodid ist beständiger; aus Essigäther erhält man es körnig-krystallinisch. — Die Salze des Formanilids und des p-Formtoluids zersetzen sich beim Erwärmen der Eisessiglösung; Perhalide waren deshalb nicht zu erhalten. Das m-Nitroacetanilid giebt aus Chloroformlösung mit Salzsäure das 2:1 Hydrochlorid. Es gelang nicht, Salze des Methylacetanilids, Diphenylbenzamids, Diäthylbenzamids, Methylbenzanilids und des Benzamids aus Chloroform oder Essigäther zu bilden. Aus Essigäther fällen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff 1:1 Salze des p-Formtoluids, und aus Benzol fällt Jodwasserstoff das 1:1 Salz des Benzamids. *Bru.*

J. Elliott Gilpin. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin und seine Salze[1]). — Verfasser erhielt beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen molekularer Mengen Phosphorpentachlorid und Anilinchlorhydrat *Trichlorphosphanil*, $PCl_3(NC_6H_5)$, als weifse Masse, die durch Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und die anderen Lösungsmittel zersetzt wird und sich auch beim Sublimiren theil-

[1]) Amer. Chem. J. 19, 352—363.

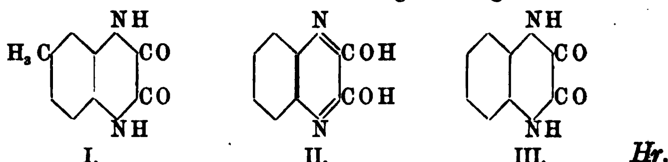
weise zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin wurde *Chlorphostetranilid*, $PCl(NHC_6H_5)_4$, erhalten, welches aus absolutem Alkohol in monoklinen Krystallen mit gut ausgebildeter Basis und Grundprisma krystallisirt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether, Aceton, Ligroin und Amylalkohol und in Aethylalkohol auch nur schwer löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Chlorphostetranilid nach der Gleichung: $PCl(NHC_6H_5)_4 + 4H_2SO_4 = P(OH)(NHC_6H_4SO_3H)_4 + 3H_2O + HCl$ zersetzt. Das gebildete Product stellt octaëdrische Krystalle dar, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt saure Eigenschaften. Die drei Toluidine geben beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid dem Chlorphostetranilid analoge Verbindungen. *Wt.*

St. von Niementowski. Ueber die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine[1]). — Während, wie schon Hjelt[2]) angiebt, durch Einwirkung von Anilin auf Säureester neben Alkohol das entsprechende Säureamid entsteht, bilden sich bei Verwendung salzsauren Anilins alkylirte Aniline neben wenig Diäthylanilin. Besondere Vortheile bietet diese Alkylirungsmethode nicht. *Mg.*

Richard Meyer. Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. II.[3]). — Die früheren Untersuchungen[4]) sind fortgesetzt und auf Amidoderivate der Naphtalinreihe ausgedehnt worden (vgl. nachstehende Referate). Die früheren Versuche hatten gezeigt: Bei der Einwirkung von Oxaläther geben Monamine symmetrisch substituirte Oxamide; m- und p-Diamine geben die Aethylester substituirter Oxaminsäuren, o-Diamine aber geben Verbindungen, welche durch die Anwesenheit eines Sechsringes charakterisirt sind. Verbindungen der letzteren Art hatte bereits Hinsberg[5]) aus o-Diaminen und Oxalsäure, Bladin[6]) aus den Cyanadditionsproducten der o-Diamine gewonnen. Die Identität dieser Körper wurde nachgewiesen durch Vergleichung des nach Hinsberg aus 1-3-4-Toluylendiamin und Oxalsäure mit dem mittelst Oxalesters dargestellten *Dioxytoluchinoxalin* (I.), welche gleichen Schmelzpunkt (346 bis 347° unter Zersetzung), gleiche

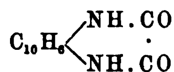
[1]) Ber. 30, 3071—3073. — [2]) JB. f. 1887, S. 1535. — [3]) Ber. 30, 768—770. — [4]) JB. f. 1896, S. 1130. — [5]) JB. f. 1887, S. 1057 ff. — [6]) JB. f. 1884, S. 671; f. 1885, S. 585.

Löslichkeit in Wasser und übereinstimmenden bitteren Geschmack zeigten. Zwischen den tautomeren Formeln (II. und III.) der Dioxychinoxaline kann eine Entscheidung nicht getroffen werden:



Hr.

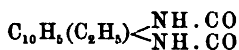
Richard Meyer u. Wilh. Müller. Ueber die Einwirkungsproducte von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. III. u. IV.[1]). — Durch Einwirkung von Oxalester auf α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhielt Ballo[2]) das Naphtylaminsalz der α-Naphtyloxaminsäure, in Abwesenheit von Alkohol dagegen neben dem Aethylester der α-Naphtyloxaminsäure eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, die nicht näher untersucht wurde. Diese stellt das *α-Dinaphtyloxamid* dar, welches aus Eisessig in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 234° krystallisirt, in Natronlauge löslich ist und durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden wird. — Von den analogen Verbindungen des β-Naphtylamins ist das *β-Dinaphtyloxamid* von Bischoff und Hausdörfer[3]) durch Erhitzen von β-Naphtylamin und Oxalsäure, sowie von Nordenskjöld[4]) durch Kochen von Cyan-β-Naphtylamin mit Eisessig erhalten worden. Es krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 276°. *β-Naphtyloxaminsäureester* krystallisirt aus kochendem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 119,5° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. Der Ester wird durch Natronlauge leicht verseift zu *β-Naphtyloxaminsäure.* Diese krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln, ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 190° unter Gasentwickelung. *β-Naphtyloxamid*, aus dem Oxaminsäureester mit wässerigem Ammoniak zu erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 248°. — *1-2-Naphtylenoxamid*:



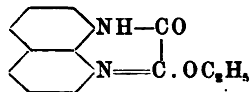
entsteht durch drei- bis vierstündiges Kochen von Oxalester mit 1-2-Naphtylendiamin, ist in den gewöhnlichen Mitteln kaum

[1]) Ber. 30, 770—779. — [2]) Ber. 6, 247. — [3]) Ber. 25, 3267. — [4]) Beilstein's Handb. d. organ. Chem., 3. Aufl., II, S. 620.

löslich, bildet aus kochendem Eisessig kleine, gelbliche Nadeln, schmilzt nicht bei 300°, löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt. — *1-4-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NH.CO.COOC_2H_5)_2$, entsteht nur bei Anwendung sehr reiner Base, bildet aus Alkohol farblose, silberglänzende Nadeln vom Schmelzp. 203°, wird aufserordentlich leicht verseift und liefert mit Ammoniak das *1-4-Naphtylendioxamid*, $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$, welches in den üblichen Mitteln sehr schwer löslich ist und bei 300° nicht schmilzt. — *1-5-Naphtylendiamin* wurde dargestellt, indem je 4 g 1-5-Dinitronaphtalin mit 32 g Zinnchlorür in 40 ccm rauchender Salzsäure in einem Gefäfse von mindestens 300 ccm Inhalt vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach kurzer Anwärmung wurde vom Wasserbade genommen, worauf die Reaction von selbst stürmisch verlief. Nach dem Erkalten schied sich das Hydrochlorid des Naphtylendiamins in gelblichen Krystallen aus, deren Lösung auf Zusatz von Natronlauge die freie Base als weifsen, flockigen Niederschlag fallen läfst, welcher aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt wurde. — *1-5-Naphtylendioxaminsäureäthylester*, $C_{10}H_6(NHCO.COOC_2H_5)_2$, ist in Alkohol erheblich schwerer löslich als der isomere 1-4-Ester und krystallisirt daraus in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 206 bis 208°. Der in Wasser suspendirte Ester wird von Natronlauge zunächst gelöst, alsbald aber scheidet sich das sehr schwer lösliche Natriumsalz der *1-5-Naphtylendioxaminsäure* aus. Die freie Säure schmilzt bei 235° unter Aufschäumen. Ammoniak führt den Ester in *1-5-Naphtylendioxamin*, $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$, über, haarfeine Nadeln aus kochendem Alkohol, welche bei 300° nicht schmelzen. — Ganz abweichend von den bisher untersuchten Monaminen und Diaminen verhält sich das 1-8-Naphtylendiamin gegen Oxalester. Als Reactionsproduct wird ein *rother* Körper erhalten, welcher bereits von de Aguiar[1]) dargestellt worden ist und als ein Derivat des Aethylnaphtalins (Formel I.) aufgefafst worden ist. Dieser Substanz kommt jedoch die Constitutionsformel II. zu, wie sich aus dem Folgenden ergiebt:



I.



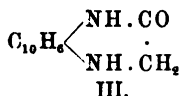
II.

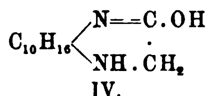
— *1-8-Naphtylendiamin* wurde unter genauerer Präcision der von de Aguiar gegebenen Vorschrift auf folgendem Wege dargestellt.

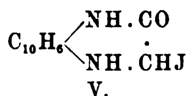
---

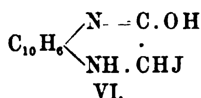
1) Ber. 7, 306.

Je 2 g 1-8-Dinitronaphtalin werden mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm Wasser rasch in ein Becherglas von 300 bis 400 ccm Inhalt gespült. Die nach einer bis zwei Minuten von selbst beginnende oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction verläuft unter heftigem Aufbrausen. Man fügt 24 ccm Wasser hinzu und kocht auf. Nach dem Abfiltriren der noch heifsen Flüssigkeit von wenig Ungelöstem krystallisirt beim Erkalten das Hydrojodid der Diaminbase in grofsen, fast farblosen Prismen aus. Die durch Natronlauge abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 66,5° schmelzenden Nädelchen. Ausbeute 65 bis 70 Proc. der Theorie. — Kocht man 1 Thl. des Diamins mit 10 Thln. Oxalester einige Stunden am Rückflufskühler, so bildet sich neben etwas oxalsaurem 1-8-Naphtylendiamin (gelbliche Nadeln aus Wasser, welche bei 271° unter Zersetzung schmelzen) der rothe Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$, löslich in Chloroform, Alkohol, Essigsäure, Benzol, unlöslich in Wasser (entgegen der Angabe de Aguiar's). Er bildet zinnoberrothe, feine Nadeln aus Chloroform, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, löst sich in verdünnter Mineralsäure mit rother Farbe, wird aus seiner Lösung durch Natronlauge in Form eines hellen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlages gefällt; Oxydationsmittel erzeugen einen violettbraunen Körper. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme werden gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 221° erhalten. Die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O$ charakterisirt diesen Körper als *Oxydihydronaphtochinoxalin* (III. bezw. IV.). Durch die Zeisel'sche Methode (Destillation des Körpers mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127°) wurde quantitativ die Anwesenheit *einer* Aethoxylgruppe in dem rothen Körper nachgewiesen. Bei dieser Bestimmung schieden sich im Destillationsrückstande schwarze, glänzende Nadeln ohne bestimmten Schmelzpunkt aus, deren Jodgehalt einem *jodirten Oxyhydronaphtochinoxalin* (V. bezw. VI.) entsprach:



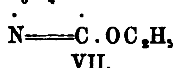






Der rothe Körper de Aguiar's ist demnach als *Monoäthyläther* eines *Dioxynaphtochinoxalins* (II.) aufzufassen. Seine Färbung

wird verständlich, wenn man ihn mit dem Aether des Isatins (VII.) vergleicht, wonach er als Aether eines Isatins der Naphtalinreihe erscheint, in dessen Stickstoffring aber noch ein zweites Stickstoffatom eingetreten ist. Der Körper könnte deshalb *Naphtisatazinäthyläther* benannt werden:

VII. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studie über Verkettungen. XXI. Die Nitroaniline[1]). — Bei der Untersuchung der Umsetzungsreaction zwischen den Nitroanilinen und α-Bromfettsäureester wurden folgende neue Verbindungen erhalten: *o-Nitroanilino-α-propionsäureester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH(CH_3) . COOC_2H_5$, bildet orangegelbe Nadeln, die bei 142,5° schmelzen. *o-Nitroanilinophenylessigester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH(C_6H_5) . COOC_2H_5$, krystallisirt aus Ligroin in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 69 bis 69,5°. *m-Nitroanilino-α-propionsäureester* stellt kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 203° dar. *m-Nitroanilinophenylessigsäureester* wurde in Form hellgelber Tafeln, die bei 83 bis 84° schmelzen, erhalten. *p-Nitroanilino-α-propionsäureester* schmilzt bei 86 bis 87° und giebt beim Verseifen die entsprechende *Säure*, die aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser sich in goldgelben Tafeln abscheidet und wasserfrei bei 147° schmilzt. Aus α-Bromisobuttersäureester wird eine bei 74° schmelzende Verbindung erhalten, die, nach Analogie der sonstigen Verkettungen, als *p-Anilino-β-isobuttersäureester*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . CH_2 . CH(CH_3) . COOC_2H_5$, angesehen werden mufs. Der *p-Nitroanilinophenylessigester* schmilzt bei 120 bis 120,5°. *Ht.*

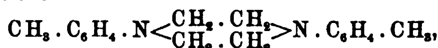
M. C. Schuyten. Ueber Nitrosoaniline[2]). — Verfasser hat versucht, ob es möglich ist, Nitrosoanilin direct zu bilden und hat zu diesem Zweck während einer Stunde einen langsamen Strom von Stickoxyd durch eine alkoholische Anilinlösung geleitet. Es bilden sich bei dieser Reaction jedoch nur Nitroaniline, wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2 C_6H_5 . NH_2 + 5 NO = 2 C_6H_4 . NO_2 . NH_2 + H_2O + N_3$. *Hr.*

Francis E. Francis. Die Dinitrosamine des Aethylenanilins, die Aethylentoluidine und ihre Derivate[3]). — Wie O. Fischer und E. Hepp gezeigt haben, gehen die aromatischen Nitrosamine beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosoderivate

[1]) Ber. 30, 2764—2768. — [2]) Chemikerzeit. 21, 24. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 422—428.

über. Um zu prüfen, ob ähnliche Platzänderungen der substituirenden Nitrosogruppe auch bei den Dinitrosaminen stattfinden, wurde von Aethylenanilin und den Aethylentoluidinen ausgegangen. Die Nitrosogruppe tritt in normaler Weise in die p-Stellung bei o- oder m-Substitutionsproducten, ist jedoch die p-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt, so wird sie einfach eliminirt. Die erhaltenen Dinitrosoderivate werden leicht zu den entsprechenden Diaminen reducirt, welche Salze mit 4 Mol. HCl bilden, leicht durch salpetrige Säure zersetzt werden und charakteristische Färbungen mit Eisenchlorid geben. Sie reagiren nicht mit Ketonen, geben aber mit Aldehyden (1 Mol. Base auf 2 Mol. Aldehyd) Condensationsproducte. — Das Dinitrosamin des Aethylenanilins, $C_2H_4[N(NO)C_6H_5]_2$, wird durch Behandeln mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Eisessig, dem man $^1/_2$ Vol. concentrirte Salzsäure zugefügt hat, bei 60° in *salzsaures p-Dinitrosoäthylenanilin*, $NO.C_6H_4.NH.C_2H_4.NH.C_6H_4.NO$, 2HCl, übergeführt. Dieses bildet ein gelblich-braunes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches mikrokrystallinisches Pulver, wenig löslich in Alkohol und heifser Essigsäure, unlöslich in Aether und Benzol. Die freie Base ist ein orangebraunes, wenig lösliches Pulver. Durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entsteht aus dem p-Dinitrosoäthylenanilin *Aethylendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.NH_2]_2$, welches in glänzenden Tafeln krystallisirt, bei 150° schmilzt, nur wenig von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen wird und bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Chinon in guter Ausbeute liefert. Das *Hydrochlorid*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.NH_2]_2.4HCl$, bildet glänzende Tafeln, ist sehr löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzsäure, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung und wird durch Kaliumnitrit selbst bei 0° schnell zersetzt. Wird die Lösung des Hydrochlorids in heifse, concentrirte Lösung von Zinnchlorür gebracht, so erscheinen beim Abkühlen charakteristische, glänzende Prismen des Zinndoppelsalzes. *Aethylentetracetyldiphenylen-p-tetramin*, $(C_2H_3O)NH.C_6H_4.N(C_2H_3O).C_2H_4.N(C_2H_3O).C_6H_4.NH(C_2H_3O)$, entsteht durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid als graues, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 290°, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen von Aethylendiphenylen-p-tetramin mit Benzaldehyd entsteht *Aethylendibenzylidendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5]_2$, hellgelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°, leicht löslich in Chloroform, wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser, wird beim Erwärmen mit Salzsäure in die Base und

Benzaldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf die Base erhält man *Aethylendisalicylidendiphenylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH]_2$, welches aus Nitrobenzol in kleinen orangegelben Tafeln vom Schmelzp. 224° krystallisirt. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und Wasser und wird durch verdünnte Salzsäure leicht gespalten. — Durch Behandeln des Aethylen-o-toluidins in eiskalter Lösung mit Natriumnitrit unter Zugabe von Salzsäure wird *Aethyl-o-toluidindinitrosamin*, $C_2H_4[N(NO).C_6H_4.CH_3]_2$, als langsam erstarrendes Oel erhalten. Aus verdünntem Aceton scheidet es sich als krystallinische, blafsgelbe Masse aus, welche zwischen 94 und 95° schmilzt und leicht löslich ist in allen organischen Mitteln. Das Dinitrosamin wird durch Behandeln mit Eisessig und Salzsäure übergeführt in das *salzsaure Aethylen-p-dinitroso-o-toluidin*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3).NO]_2.2HCl$, grüngelbes, krystallinisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, wird beim Trocknen dunkel. Durch Reduction mit Zinnchlorür in concentrirt salzsaurer Lösung entsteht aus diesem Körper das *Hydrochlorid* des *Aethylen-di-o-toluylen-p-tetramins*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3)NH_2]_2.4HCl$, welches kleine, glänzende, äufserst leicht in Wasser lösliche Nadeln bildet, deren wässerige Lösung an der Luft schnell blau wird, mit Eisenchlorid eine blutrothe, mit Kaliumnitrit unter Zersetzung ebenfalls eine rothe Färbung giebt. Die freie Base ist ein langsam erstarrendes Oel, löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Mit Benzaldehyd giebt die Base *Aethylendibenzylidendi-o-toluylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH.C_6H_3.(CH_3).N:CH.C_6H_5]_2$, breite, gelbe Platten vom Schmelzp. 175 bis 176°, sehr löslich in Chloroform, wenig in Aether oder Alkohol, wird durch verdünnte Säuren gespalten. — *Aethylen-m-toluidin*, $C_2H_4[NH.C_6H_4.CH_3]_2$, wurde dargestellt durch Erhitzen von m-Toluidin mit gepulvertem Natriumcarbonat und Aethylenbromid auf 150°. Bei dieser Reaction bildet sich viel *n-Di-m-tolylpiperazin*:



$$CH_3.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2}>N.C_6H_4.CH_3,$$

welches durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol von dem zugleich entstandenen Aethylen-m-toluidin getrennt werden kann. Die tertiäre Base krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen Tafeln vom Schmelzp. 126°, ist sehr löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird die erwärmte alkoholische Mutterlauge der tertiären Base mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt, so scheiden sich beim Abkühlen farblose

Nadeln des *Hydrochlorids* des *Aethylen-m-toluidins* ab, welche bei 126° schmelzen, in concentrirter Salzsäure unlöslich sind und durch warmes Wasser Zersetzung erleiden. Die nur schwierig in reinem Zustande zu erhaltende freie Base krystallisirt in dünnen Tafeln vom Schmelzp. 58,5° und ist leicht löslich in den üblichen Mitteln. Das *Dinitrosamin* des *Aethylen-m-toluidins*, $C_2H_4[N(NO)C_6H_4 . CH_3]_2$, krystallisirt in röthlichgelben Tafeln, schmilzt bei 112° und ist sehr löslich in heifsem, beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Das auf demselben Wege wie das entsprechende o-Toluidinderivat erhaltene *Aethylendi-m-toluylen-p-tetramin*, $C_2H_4[NH . C_6H_3(CH_3) . NH_2]$, bildet kleine Tafeln vom Schmelzp. 143°, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und heifsem Benzol, beinahe unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe, mit Kaliumnitrit unter Zersetzung eine dunkelrothe Färbung. — Das *Dinitrosamin* des *Aethylen-p-toluidins*, $C_2H_4[N(NO) . C_6H_4 . CH_3]_2$, bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, schmilzt bei 183° und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit einer Mischung von Eisessig und Salzsäure findet die Umlagerung in die p-Nitroverbindung nicht statt, da die p-Stellung zum Stickstoff durch die Methylgruppe besetzt ist. Es entsteht salzsaures Aethylen-p-toluidin. Das letztere bildet sich gleichfalls bei dem Versuch, das Dinitrosamin in die entsprechende Hydrazinverbindung überzuführen. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXV. Das Monomethylanilin[1]). — Es wurde die Umsetzung zwischen Bromfettsäureestern und Bromfettsäurebromiden mit Methylanilin untersucht. In analysenreinem Zustande wurden dargestellt: *Methylanilinopropionsäureester*, $C_6H_5 . N(CH_3) . CH(CH_3) . CO_2C_2H_5$, welcher bei 260 bis 265° siedet, und *Methylanilinophenylessigsäureester*, der aus Ligroin in Stäbchen oder Nädelchen vom Schmelzp. 72° krystallisirt, sowie folgende Anilide: *α-Brompropionylmethylanilid*, $C_6H_5 . N(CH_3) . CO . CHBr . CH_3$ (Schmelzp. 46°), *α-Brombutyrylmethylanilid* (dickes Oel) und *α-Bromisobutyrylmethylanilid* (Schmelzp. 44°). *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXVI. Das Aethylanilin[2]). — Bei der Umsetzung zwischen Aethylanilin und Bromfettsäureester wurden erhalten: *Aethylanilinopropionsäureester*, $C_6H_5 . N(C_2H_5) . CH(CH_3) . CO_2C_2H_5$, vom Siedep. 268 bis 270°; *Aethylanilinobuttersäureester* (Siedep. 273 bis 276°) und *Aethyl-*

---

[1]) Ber. 30, 3174—3178. — [2]) Daselbst, S. 3178—3180.

anilinophenylessigsäureester, welcher bei 39° schmilzt. Mit den Bromiden der Fettsäuren reagirt Aethylanilin unter Bildung der entsprechenden Bromfettsäureäthylanilide. *Brompropionyläthylanilin*, $C_6H_5.N(C_2H_5).CO.CHBr.CH_3$, *α-Brombutyryläthylanilid* und *α-Bromisovalerylanilid* sind Oele. Das *α-Bromisobutyrylanilid* bildet grofse, glänzende Krystalle, welche bei 80 bis 80,5° schmelzen. *Ht.*

Roland Scholl und Escales. Ueber die salzsauren Salze des Monomethyl- und Dimethylanilins [1]). — Verfasser haben folgende Salze des Monomethyl- und Dimethylanilins im krystallisirten Zustande dargestellt:



$C_6H_5N{H \atop CH_3}HCl$,



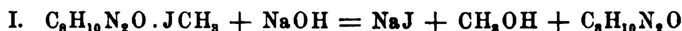
$C_6H_5N{CH_3 \atop CH_3}HCl$; Schmelzp. 85 bis 86°,



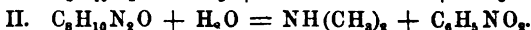
$C_6H_5N{CH_3 \atop CH_3}2HCl$; Schmelzp. 60 bis 70°.

Das salzsaure Dimethylanilin ist in Aether unlöslich. Feuchtigkeit mufs bei der Darstellung sorgfältig fern gehalten werden. *Mg.*

Ludwig Knorr. Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin [2]). — Eine Lösung von 5 Thln. Nitrosodimethylanilin in 120 Thln. thiophenfreiem Benzol wurde mit 15 Thln. Jodmethyl vermischt. Nach vier Wochen wurde das dunkelgrün gefärbte, in quantitativer Menge entstandene *Additionsproduct*, $C_8H_{10}N_2O.JCH_3$, abfiltrirt. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 125° zu einer zähflüssigen Masse, die sich von 160° ab unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzt. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich mit braunrother Farbe. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber. Mit Silberoxyd gewinnt man eine alkalisch reagirende Lösung der Ammoniumbase. Durch kochende Natronlauge wird das Additionsproduct zerlegt unter Bildung von Nitrosophenol und Dimethylamin. Die gleichen Spaltungsproducte werden aus dem Nitrosodimethylanilin durch Natronlauge erhalten. Es darf deshalb angenommen werden, dafs aus dem Additionsproducte zunächst das Nitrosodimethylanilin regenerirt wird:



I. $C_8H_{10}N_2O.JCH_3 + NaOH = NaJ + CH_3OH + C_8H_{10}N_2O$

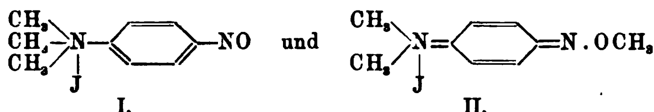


II. $C_8H_{10}N_2O + H_2O = NH(CH_3)_2 + C_6H_5NO_2$.

In der ersten Reactionsphase verhält sich das quaternäre Jodid des Nitrosodimethylanilins also vollkommen analog den Pseudo-

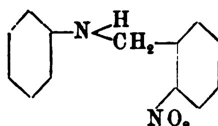
[1]) Ber. 30, 3134—3137. — [2]) Daselbst, S. 933—936.

methylaten des Antipyrins und Methylchinaldons. Von den beiden für das Additionsproduct in Betracht kommenden Formeln:



erklärt nur die Formel II. das Verhalten gegen Natronlauge. Eine Verbindung von der Formel I. würde gegen Natronlauge beständig sein oder für den Fall der Zersetzung Trimethylamin abspalten müssen. Schon von Ehrlich und Kohn [1]) wurde für das von ihnen entdeckte Additionsproduct des Benzoylchlorids und Nitrosodimethylanilins die der Formel II. entsprechende Constitution in Betracht gezogen. *Hr.*

Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilin und deren Homologen. Engl. Pat. Nr. 22041 [2]). — Die Farbwerke Höchst wollen o- und p-Nitrobenzylanilin fabriciren, indem das Chlorirungsproduct des betreffenden Nitrotoluols mit Anilin direct erhitzt wird. Die entstehenden Basen



z. B. liefern durch Oxydation die Anilide der entsprechenden Nitrobenzaldehyde, resp. diese selbst durch Spaltung der Anilide mit Säuren. *Mg.*

Ch. Cloëz. Ueber das Nitrosomethyldiphenylamin [3]). — Die nach der Theorie mögliche Dinitrosoverbindung des Methyldiphenylamins konnte nicht erhalten werden. Es bildete sich stets nur das Mononitrosoderivat und dieses in guter Ausbeute nur, wenn in Gegenwart concentrirter Salzsäure unter energischer Abkühlung der Lösungen, so dafs die Temperatur — 5° nicht überstieg, gearbeitet wurde. Das *Hydrochlorid* des *Nitrosomethyldiphenylamins* scheidet sich krystallinisch ab. Es zersetzt sich nach kurzer Zeit, ist aber in Lösung beständig und liefert mit Dimethyl-m-amidophenol einen blauen Farbstoff. Die *freie Base* fällt in Gestalt grün gefärbter Flocken, wenn man die Lösung des Hydrochlorids bei niederer Temperatur mit Natriumcarbonat versetzt, während bei höherer Temperatur ein schwarz gefärbtes Oel sich bildet,

[1]) JB. f. 1893, S. 1099. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 10. — [3]) Compt. rend. 124, 898—901.

welches erst nach einiger Zeit erstarrt. Aus Methylalkohol scheidet sich die Base in glänzenden, grünen, bei 44° schmelzenden, sehr beständigen Blättchen ab. 2 Thle. Nitrosomethyldiphenylamin liefern mit 3 Thln. Gallussäure ein in Soda lösliches Product, welches Wolle und Seide blauviolett, ähnlich dem Gallocyanin, färbt. — Die *Sulfosäure* des *Methyldiphenylamins* bildet sich leicht beim Behandeln der Base mit gewöhnlicher Schwefelsäure. Ihr *Natriumsalz*, $CH_3 . C_6H_5 . N . C_6H_4SO_3Na$, ist löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in kleinen, aus mikroskopischen Nadeln gebildeten Körnern, die sich nach einiger Zeit an der Luft blau färben. Die freie Sulfosäure konnte nicht rein erhalten werden. Bei Einwirkung der berechneten Menge Salzsäure auf ein äquimolekulares Gemenge von Natriumsalz und Natriumnitrit entsteht eine *Nitrosoverbindung*, welche mit Gallussäure ein sehr blaues, gut auf Wolle ziehendes Violett, mit Dimethyl-m-amidophenol ein Blau liefert, welches mit dem durch Sulfonirung des oben beschriebenen blauen Farbstoffes erhaltenen Product identisch ist.

Hr.

C. Schall. Notiz über Pentaphenylbiguanid [1]). — Das von W. Markwald beschriebene Pentaphenyldiguanid, $C_6H_5N[C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)]_2$, Schmelzp. 160°, tritt auch bei Entschwefelung des Thiocarbanilids auf. Schall hat diese Substanz seit langer Zeit durch Zusammenschmelzen von α-Carbodiphenylimid mit symmetrischem Triphenylguanidin erhalten. *Wr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäuren [2]). — Unter den erhaltenen Reactionsproducten werden folgende beschrieben: *α-Anilinobuttersäureäthylester*, $C_6H_5 . NH . CH(C_2H_5) . CO_2C_2H_5$, bisher nur als Oel bekannt, bildet Krystalle, die bei 26° schmelzen. *α-Anilinoisovaleriansäureester* ist ein farbloses Oel, das bei 275 bis 280° siedet, und giebt beim Verseifen die *α-Anilinoisovaleriansäure*, $C_6H_5 . NH . CH(C_3H_7) . CO_2H$, vom Schmelzp. 137 bis 138°. *Phenylanilinoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 . NH . CH(C_6H_5) . CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 85°. Bei der Umsetzung zwischen Anilin und Bromessigsäureäthylester entsteht in geringer Menge *Anilinodiessigsäureäthylester*, $C_6H_5 . N(CH_2 . CO_2C_2H_5)_2$, welcher in der unter 15 mm Druck bei 195 bis 200° siedenden Fraction vorhanden ist. *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide [3]). — Das Bromacetamid, welches

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 416. — [2]) Ber. 30, 2303—2310. — [3]) Daselbst, S. 2310—2315.

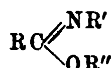
vortheilhaft durch Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Bromacetylbromids dargestellt wird, reagirt mit Anilin unter Bildung des früher [1]) beschriebenen *Phenyliminodiessigsäureamids*. *α-Brompropionsäureamid*, $CH_3.CHBr.CO.NH_2$, in analoger Weise wie das Bromacetamid erhalten, löst sich leicht in warmem Aether und Chloroform und schmilzt bei 123°. Mit Anilin liefert es das früher bekannte *α-Anilinopropionsäureanilid* [2]) (Schmelzp. 125°). *α-Brombuttersäureamid*, $C_2H_5.CHBr.CO.NH_2$, in Aether und Wasser leicht löslich, schmilzt bei 112° und giebt mit Anilin *α-Anilinobuttersäureamid* [3]). *α-Bromisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2CBr.CO.NH_2$ (Schmelzp. 148°), liefert mit Anilin ein *Anilinoisobuttersäureamid*, das bei 136° schmilzt und identisch mit dem von Tiemann [4]) aus Anilinoisobuttersäurenitril erhaltenen Amid zu sein scheint, weshalb Verfasser es als die *β*-Verbindung, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH_2$, ansieht. *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XVI. Die Bildung von Säureaniliden [5]). — Durch Einwirkung von Anilin auf Bromfettsäureanilide wurden folgende Verbindungen dargestellt. *Anilinoessigsäureanilid* (Schmelzp. 111°) und *α-Anilinopropionsäureanilid* (Schmelzp. 126 bis 127°) sind früher bekannt. *α-Anilinobuttersäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 91 bis 92°. Beim Erhitzen von *α*-Brombuttersäureanilid mit Anilin (2 Mol.) entstand nicht das *α*-, sondern das *β-Anilinoisobuttersäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$, welches bei 180° schmilzt. Das *α-Anilinoisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5.NH.CH(CO.NH.C_6H_5).CH(CH_3)_2$, kann aus verdünntem Alkohol krystallisirt werden und schmilzt bei 105 bis 106°. Bei Einwirkung alkoholischen Kalis geht es in *α-Oxyisovaleriansäureanilid*, $C_6H_5.NH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 133° über. *Ht.*

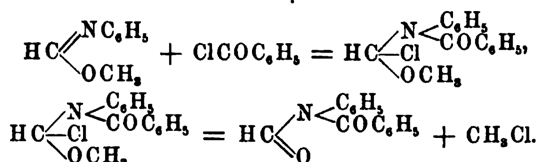
H. L. Wheeler and P. T. Walden. On the Action of Acid Chlorides on the Imido Esters and Isoanilides, and on the Structure of Silver Salts of the Anilides [6]). — Comstock und Kleeberg (JB. f. 1890, S. 962, 963) haben gezeigt, daſs bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von Aniliden Isoanilide oder substituirte Imidoäther entstehen, daſs also diese Silbersalze das Metall an Sauerstoff gebunden haben. Wheeler und Boltwood (JB. f. 1896, S. 1094) dagegen erhielten bei der

[1]) JB. f. 1889, S. 1087. — [2]) JB. f. 1889, S. 1084. — [3]) Ber. 25, 2036. — [4]) JB. f. 1882, S. 833. — [5]) Ber. 30, 2315—2322. — [6]) Amer. Chem. J. 19, 129—139.

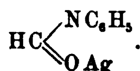
Behandlung der Silbersalze mit Säurechloriden Diacidanilide. Hiernach müfsten jene Salze das Metall an Stickstoff gebunden haben, vorausgesetzt, dafs nur ein Austausch des Metalls gegen Säureradical stattfindet. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Einwirkung von Säurechloriden auf die Isoanilide, denen die Atompruppirung



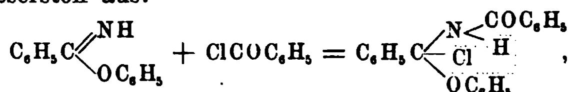
zukommt, studirt. Hierbei entstanden Diacidanilide, die durch Alkalien unter Bildung der Monoacidanilide der höheren Säuregruppe gespalten werden. Die Diacidanilide enthalten daher beide Säuregruppen am Stickstoff. Ihre Bildung ist nur durch die Annahme eines intermediär entstehenden Additionsproductes zu erklären:



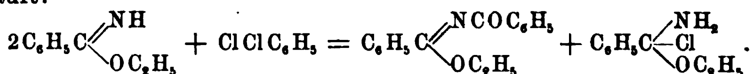
Analog erfolgt die Reaction der Säurechloride auf die Silbersalze der Anilide, denen danach die Structur zukommt:



Nicht substituirte Imidoester reagiren genau wie die substituirten, nur tritt HCl wegen der gröfseren Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff aus:



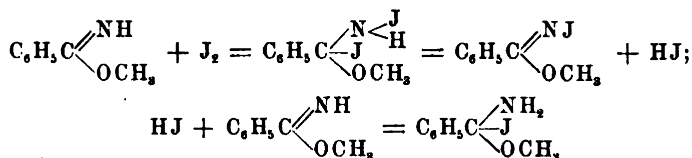
der freiwerdende Chlorwasserstoff verbindet sich mit dem überschüssigen Imidoäther, so dafs die Reaction folgendermafsen verläuft:



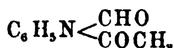
Beide Säuregruppen sind demnach an Stickstoff gebunden, und es ist unwahrscheinlich, dafs dem Dibenzamid die Structur



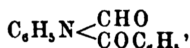
zukommt. Die Einwirkung von Jod oder Brom auf Imidoester ist analog der Einwirkung von Säurechlorid:



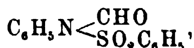
Experimenteller Theil: Formylacetanilid,



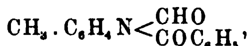
entsteht, wenn man Phenylformimidoäthylester in einem Gemisch von Aether und Ligroin löst und mit Acetylchlorid zusammenbringt; Schmelzp. 56 bis 57°, Siedep. (bei 23 mm Druck) 157 bis 158°. Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Formylacetanilid, das aus Silberformanilid und Acetylchlorid entsteht. Formylbenzanilid:



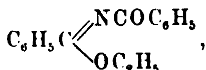
Nadeln, Schmelzp. 112°, entsteht aus Phenylformimidoäthylester und Benzoylchlorid; durch Aetznatron wird dasselbe in Benzanilid übergeführt. — Formylbenzolsulfonanilid:



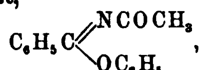
Schmelzp. 148 bis 149°, entsteht durch Behandlung von Phenylformimidoäthylester mit Benzolsulfochlorid bei 38 bis 43°. Beim Kochen mit 10 proc. Natronlauge wird Ameisensäure abgespalten unter Bildung von Benzolsulfonanilid vom Schmelzp. 110°. — Formylbenz-o-toluid:



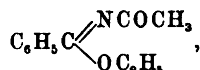
farblose Tafeln, die bei 91° schmelzen; entsteht aus o-Tolylformimidomethylester und Benzoylchlorid bei 80°, giebt mit Alkali Benz-o-toluid. — Formylbenz-p-toluid entsteht in analoger Weise, Schmelzp. 102°. Dasselbe ist identisch mit der früher aus Quecksilberform-p-toluid und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung, giebt, mit Alkali oder mit verdünntem Alkohol erhitzt, Benz-p-toluid. Läfst man ein Gemisch von 2 Mol. Benzimidoäthylester und 1 Mol. Benzoylchlorid in ätherischer Lösung zwölf Stunden stehen, so scheiden sich weifse Nadeln von salzsaurem Benzimidoäthylester aus. Aus dem Filtrat erhält man beim Eindampfen farblose Krystalle von Benzoylimidoäthylbenzoat:



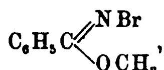
Schmelzp. 65°. Die Verbindung ist gegen Alkali in der Kälte beständig; durch Säuren wird sie leicht in Dibenzamid verwandelt. Acetylimidomethylbenzoat,



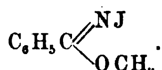
aus Benzimidomethylester und Acetylchlorid; Flüssigkeit, die bei 139° siedet (bei 15 mm Druck). Mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht leicht das Acetylbenzamid, Schmelzp. 120°. — Acetylimidoäthylbenzoat,



Flüssigkeit, Siedep. 151° (bei 17 mm Druck), entsteht aus Benzimidoäthylester und Acetylchlorid; mit verdünnter Schwefelsäure wird Acetbenzamid gebildet. — Beim Behandeln von Benzimidomethylester mit Brom entsteht Bromimidomethylbenzoat,



hellgelbes Oel von angenehmem Geruch, das mit concentrirtem Ammoniak unter Stickstoffentwickelung, mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Brom reagirt. Jod wirkt auf Benzimidomethylester sehr langsam ein, durch mehrtägiges Erwärmen erhält man eine kleine Menge Krystalle, Schmelzp. 222 bis 228° (wahrscheinlich Triphenyltricyanid), und ein gelbes Oel, das Jodimidomethylbenzoat,

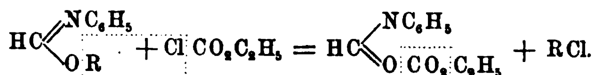


Diese Verbindung ist auch im Vacuum nicht zu destilliren; concentrirtes Ammoniak und verdünnte Salpetersäure scheiden aus derselben Jod aus. *Bru.*

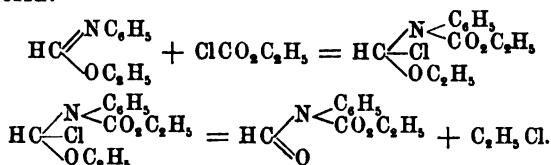
H. L. Wheeler and H. F. Metcalf. On the Action of Chlorcarbonic Ethyl Ester on Formanilide [1]. — Freer und Shermann (Amer. Chem. J. 18, 579) erhielten bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Formanilid ein Oel, das sie für Aethylisoformanilid ansahen. Jene Verbindung ist bereits früher von Comstock und Clapp (Amer. Chem. J. 13, 527) erhalten, jedoch mit ganz anderen Eigenschaften als das von Freer und Shermann erhaltene Product, das ein Gemisch von Formylphenylurethan, Phenylurethan und unverändertem Formanilid darstellt.

[1] Amer. Chem. J. 19, 217—227.

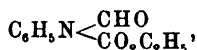
Bei einer genauen Prüfung erhielten Verfasser als Endproduct bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Formanilid: Diphenylformamidinhydrochlorid, Formylphenylurethan, Phenylurethan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Chloräthyl. Die Reaction verläuft zunächst ebenso wie bei der Einwirkung von Silberformanilid auf Chlorkohlensäureester:



Das unbeständige Isodiacidanilid spaltet sofort Kohlendioxyd ab, und das entstehende Phenylimidoäthylformat reagirt mit Chlorkohlensäureester unter Bildung von Formylphenylurethan und Aethylchlorid:



Nach Wallach (JB. f. 1882, S. 507) entsteht das Diphenylformamidinhydrochlorid durch die Einwirkung von Salzsäure auf Formanilid: $2\,C_6H_5NHCHO + HCl = C_{13}H_{12}N_2 . HCl + CO + H_2O$. Hierdurch wird auch bei der obigen Reaction das Auftreten von Kohlenoxyd erklärt. Das Phenylurethan entsteht aus dem Formylphenylurethan, denn alle Diacidanilide spalten bei der Behandlung mit Säuren das niedere Säureradical ab. Die Entstehung dieser Producte läfst sich auch erklären, wenn man für das Formanilid nicht die Imidostructur, also die einer Phenylimidoameisensäure, $C_6H_5N:CHOH$, annimmt, sondern die eines wirklichen Anilids der Formel $HCONHC_6H_5$. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester würde dieser an den Stickstoff addirt werden, der hierbei von dem dreiwerthigen Zustande in den fünfwerthigen überginge. Jedoch spricht die Analogie der Reaction des Formanilids mit der seines Silbersalzes für die Imidoformel. — Formylphenylurethan,



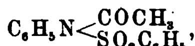
konnte aus dem Reactionsproduct von Chlorkohlensäureester auf Formanilid nicht isolirt werden. Leicht erhält man dasselbe dagegen durch Behandeln von Aethylisoformanilid mit einem geringen Ueberschufs von Chlorkohlensäureester, Siedep. 149 bis 151°. Durch Kochen mit Alkalien entsteht Phenylurethan, durch Be-

handeln mit Phenylhydrazin α-Formylphenylhydrazin, Schmelzp. 140°. Die letztere Reaction dient als Beweis, dafs beide Säurereste an Stickstoff gebunden sind. *Bru.*

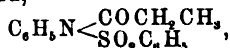
H. L. Wheeler, T. E. Smith and C. H. Warren. On Diacyl Anilides [1]). — Verfasser hat eine Reihe von Diacylverbindungen hergestellt und diese in ihren krystallographischen Eigenschaften verglichen mit dem betreffenden Formylderivat. Es zeigte sich, dafs beispielweise Acetyl- und Propionylbenzolsulfanilid wohl grofse krystallographische Verwandtschaft unter einander, aber nicht mit Formylbenzolsulfanilid zeigen. — Formylbenzolsulfanilid,



entsteht durch Einwirkung von Phenylformimidoäthylester auf Benzolsulfochlorid; rhombische Säulen, $a:b:c = 0,6711:1:1,0993$. Acetylbenzolsulfanilid,



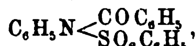
wird, ebenso wie die folgenden Diacylanilide, dargestellt durch Einwirkung des Natriumsalzes des Sulfanilids auf Säureanhydrid in trockenem Benzol. Aus verdünnter Lösung erhält man grofse, monokline, hemimorphe Tafeln, aus concentrirter Lösung dünne Nadeln, Schmelzp. 116,5°; $a:b:c = 1,225:1:1,4138$; $\beta = 64.56$. Propionylbenzolsulfanilid,



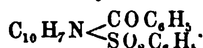
Schmelzp. 115°. Die Krystalle sind ebenfalls monoklin hemimorph und zeigen Pyroelektricität; $a:b:c = 1,170:1:1,390$; $\beta = 65° 2'$. n-Butyrylbenzolsulfanilid,



Schmelzp. 89 bis 90° aus Alkohol; Prismen. Benzoylbenzolsulfanilid,



monokline Krystalle, Schmelzp. 114 bis 115°; $a:b:c = 0,8373:1:1,175$; $\beta = 55° 4'$. Benzolsulf-α-naphtalid, $C_{10}H_7NHSO_2C_6H_5$, wurde nach der Schotten-Baumann'schen Reaction erhalten. Schmelzp. 168 bis 169°. Benzoylbenzolsulf-α-naphtalid,



Nach dem Kochen mit absolutem Alkohol und dem Waschen mit Natronlauge wurde die Substanz aus einer Mischung von Benzol

[1]) Amer. Chem. J. 19, 757—766.

und Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so winzige Krystalle, Schmelzp. 193 bis 194°. Benzolsulf-β-naphtalid, $C_{10}H_7NHSO_2C_6H_5$, längliche Platten oder flache Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 97°. Benzoylbenzolsulf-β-naphtalid,



$$C_{10}H_7N{<}{COC_6H_5 \atop SO_2C_6H_5};$$

feine, kleine Nadeln; Schmelzp. 161 bis 162°. Formanilid, C_6H_5NHCHO. Die zur Messung benutzten Krystalle wurden erhalten durch langsames Verdunsten einer Lösung des Anilids in einer Mischung von Aether und Ligroin. Man erhält auf die Weise orthorhombische, monokline Krystalle; $a:b:c = 0{,}848:1:2{,}067$. *Bru.*

G. Young. Notiz über die Bildung von Diacetanilid [1]. — Verfasser wies darauf hin, dafs die Einführung der zweiten Acetylgruppe in das Acetanilid viel leichter gelingt, als man gewöhnlich annimmt. Schon beim halbstündigen Kochen von Acetanilid mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht an Essigsäureanhydrid werden über 75 Proc. desselben in *Diacetanilid* übergeführt, welches auf folgende Weise aus dem Producte in völlig reinem Zustande erhalten wird. Nach dem Abkühlen wird das Product mit Benzol und einer Sodalösung geschüttelt und die so erhaltene Benzollösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium so weit als möglich auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit Petroläther behandelt, das unveränderte Acetanilid abfiltrirt, und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand erstarrt zu einer krystallinischen, bei 37 bis 38° schmelzenden Masse. Ein nochmaliges Extrahiren derselben mit Petroläther und Verdunsten der Lösung genügt, um das *Diacetanilid*, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, in völlig reinem Zustande, bei 38° scharf schmelzend, zu gewinnen. *Wt.*

E. Lambling. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige alkylirte Oxysäuren [2]. — Die von A. Haller [3] studirte Reaction des Phenylisocyanates auf verschiedene Säuren hat der Verfasser auf einige Säuren der Formel $CH_2(OR).CO_2H$ und $R.CH(OR).CO_2H$ ausgedehnt in der Absicht, die entsprechenden Anhydride zu erhalten, für deren Darstellung man noch kein allgemeines Verfahren kennt. Methoxylessigsäure, $CH_3O.CH_2.CO_2H$. Die angewandte Säure ging unter 45 bis 55 mm Druck zwischen 126 und 130° über, unter gewöhnlichem Druck bei 203 bis 204°. Mit Phenylisocyanat erwärmt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure, die Reaction wird durch Erhitzen auf 130° zu Ende geführt. Als Haupt-

[1]) Chem. News 76, 77—78. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 356—362. — [3]) JB. f. 1892, S. 1154; f. 1893, S. 764.

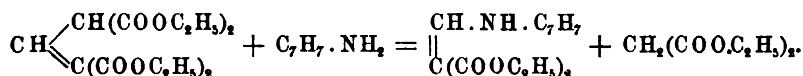
product der Einwirkung wurde *Methoxylacetanilid*, $CH_3CO.CH_2CO.NHC_6H_5$, erhalten, welches im gereinigten Zustande farblose Nadeln bildet, bei 58° schmilzt und löslich ist in warmem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Chloroform und warmem Petroläther. Es kann auch durch Einwirkung von Methoxylessigsäure auf Anilin bei 150° erhalten werden. In geringer Menge war in dem Reactionsproduct, sowie auch bei den im Folgenden beschriebenen Reactionen Diphenylharnstoff nachzuweisen. — Das Product der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aethoxylessigsäure (welche bei 205 bis 208° und unter 40 mm Druck bei 128 bis 130° übergiug) gab an eine Mischung von Aether und Petroläther ein selbst bei —18° nicht erstarrendes Oel ab, welches unter 35 mm Druck zum gröfsten Theile bei 185° überging und die Zusammensetzung des *Aethoxylacetanilids* besafs. Es ist identisch mit dem Product, welches man beim Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° erhält. — Beim Erhitzen von Phenoxylessigsäure mit Phenylisocyanat bis auf 110° erhält man eine wachsartige Masse, aus deren Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten sich schöne Nadeln von mehr als 1 cm Länge ausscheiden. Diese schmelzen bei 99° und besitzen Zusammensetzung und Eigenschaften des von Fritsche[1]) beschriebenen *Phenoxylacetanilids*. — Thymoxylessigsäure, $C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$, vom Schmelzp. 145°, reagirt mit Phenylisocyanat schon bei 40°, aber erst bei 90° tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein. Das Product der Reaction, *Thymoxylacetanilid*, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 81°, welche in Wasser unlöslich, dagegen in heifsem Alkohol, Aether und Petroläther löslich sind. Der beschriebene Körper entsteht auch durch directe Einwirkung der Säure auf Anilin bei 150°. — Eugenoxylessigsäure, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O.CH_2.CO_2H$, zeigt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol den Schmelzp. 94°, während derselbe von Saarbach[2]) zu 80 bis 81° und von Gafsmann[3]) zu 75° bestimmt wurde. Phenylisocyanat wirkt auf die Säure schon in der Kälte ein, die Reaction wird durch Erwärmen auf 100° zu Ende geführt. Es entsteht eine gelbliche Masse von Butterconsistenz, aus welcher kleine prismatische, etwas gelbliche Krystalle von *Eugenoxylacetanilid* erhalten werden können. Sie schmelzen bei 54° und werden auch bei directer Einwirkung der Säure auf Anilin bei höherer Temperatur erhalten. — α-Phenoxylpropionsäure, $CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$, vom Schmelzp. 112 bis

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 20, 269. — [2]) Daselbst [2] 21, 158. — [3]) Compt. rend. 17. février 1896.

113° ergab bei der Reaction *α-Phenoxylpropionanilid* vom Schmelzp. 117°, welches auch aus der Säure und Anilin dargestellt werden kann. Benzoylmilchsäure, $CH_3 . CH(O . OC_7H_5) CO_2H$, vom Schmelzp. 112°, wurde mit Phenylisocyanat auf 120 bis 125° erhitzt. Als Reactionsproduct wurde isolirt das *Benzoylacetanilid*, welches aus siedendem Alkohol schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 153° bildet und mit dem durch directe Einwirkung der Säure auf Anilin erhaltenen Producte identificirt wurde. Es ergiebt sich also, dafs unter den angewandten Bedingungen die Reaction nicht bei der Bildung der Säureanhydride anhält, sondern gleich bis zur Bildung der Anilide fortschreitet, wie schon Haller bei der Cyanessigsäure und Phenylglycolsäure beobachtet hatte. *Hr.*

S. Ruhemann und A. S. Hemmy. Weitere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester[1]. — Die Spaltung des Dicarboxylglutaconsäureesters durch primäre Basen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe ist früher eingehend untersucht worden. Die Verfasser haben jetzt analoge Spaltungen durch ein fettaromatisches Amin, Benzylamin, sowie durch secundäre Amine, Diäthylamin und Piperidin, bewerkstelligt und auch das Verhalten des Esters zu aromatischen o- und p-Diaminen untersucht. Benzylamin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Formel ein:

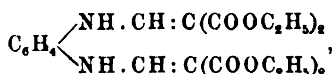


$$CH\begin{matrix} \diagup CH(COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + C_7H_7 . NH_2 = \begin{matrix} CH . NH . C_7H_7 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + CH_2(COO.C_2H_5)_2.$$

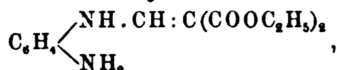
Der *Benzylamino-äthylendicarbonsäureester* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 73 bis 74°. Analog bildet sich bei Einwirkung von Diäthylamin *Diäthylamino-äthylendicarbonsäureester*, $(C_2H_5)_2N . CH : C(COOC_2H_5)_2$. Zuerst entsteht das Diäthylaminsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters, welches durch Salzsäure in seine Componenten zerlegt wird. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so findet Spaltung in Aethylmalonat und Diäthylaminoäthylendicarbonsäureester statt. Dieser bildet ein Oel, das unter 15 mm Druck bei 188° siedet. In ähnlicher Weise bildet sich *Piperidyl-äthylendicarbonsäureester*, ein zähflüssiges, unter 16 mm Druck bei 223 bis 224° siedendes Oel. — Durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Dicarboxylglutaconsäureester wurde erhalten: *p-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureester*,

---

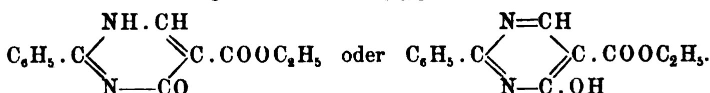
[1] Ber. 30, 2022—2031.



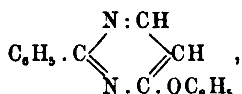
welcher in gelbgrünen Nadeln krystallisirt und bei 164 bis 165° schmilzt. Die o-Diamine reagiren in anderer Weise. Es wurde erhalten: *o-Phenylendiaminoäthylendicarbonsäureester*,



vom Schmelzp. 92 bis 93° und *o-Toluylendiaminoäthylendicarbonsäureester*, welcher bei 145 bis 146° schmilzt. — Im Anschlufs zu diesen Untersuchungen theilen die Verfasser weitere Resultate [1]) über die aus Carboxylglutaconsäureester erhaltenen Pyrimidinderivate mit. Die bei Einwirkung von Benzamidin auf den Ester erhaltene Verbindung ist ein *Phenylpyrimidoncarbonsäureester*,



Der Ester ist isomer mit der von Pinner [2]) aus Oxalessigester und Benzamidin gewonnenen Verbindung. Die entsprechenden Säuren geben beim Erhitzen dasselbe *Phenyloxypyrimidin* oder *Phenylpyrimidon* (Schmelzp. 207 bis 208°). Von Derivaten des letzteren wurden dargestellt: *Phenyläthoxypyrimidin*,



eine blau fluorescirende Flüssigkeit, und *Phenylchlorpyrimidin*, $C_{16}H_7N_2.Cl$, das bei 74° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt, indem es sich in concentrirter Salzsäure löst und ein Platinchloriddoppelsalz bildet. Die Chlorverbindung giebt mit Ammoniak *Phenylaminopyrimidin*, $C_{16}H_7N_2.NH_2$, das in Prismen krystallisirt, die $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und deswegen unregelmäfsig schmelzen. Die Base bildet ein beständiges salzsaures Salz und liefert eine *Acetyl-* und eine *Benzoyl*verbindung. *Ht.*

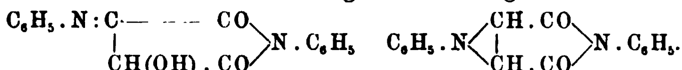
Max Guthzeit. Ueber ein Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester [3]). — Anilin wirkt nach Versuchen von Band [4]), die durch Ruhemann und Morell [5]) bestätigt wurden, spaltend auf Dicarboxylglutaconsäureester ein. Als

---

[1]) Ruhemann, Ber. 30, 821; Ruhemann und Hemmy, daselbst, S. 1488. — [2]) Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 257. — [3]) Ber. 30, 1757—1759. — [4]) Ann. Chem. 285, 114. — [5]) Ber. 27, 2744.

Zwischenproduct bei dieser Reaction ist es dem Verfasser gelungen, ein Additionsproduct, *β-Anilinodicarboxylglutarsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2$, $CH.CH(NHC_6H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$, zu gewinnen. Die Bildung desselben findet in Aetherlösung und bei starker Abkühlung statt. Das allmählich erstarrende Reactionsproduct schmilzt bei 46 bis 47° und wird von allen gewöhnlichen Solventien, aufser Wasser und Petroläther, leicht aufgenommen. Wird es mit Anilin übergossen und stehen gelassen, so zerfällt es in β-Anilinoäthylendicarbonsäureester und Malonsäureester oder dieselben Producte, welche unter gewöhnlichen Umständen direct aus Dicarboxylglutaconsäureester und Anilin entstehen. *Ht.*

Julius Berend Cohen und William Hudson Harrison. Die Einwirkung aromatischer Amine auf Diacetylweinsäureanhydrid[1]. — Die Untersuchung wurde vorgenommen, um aromatische Amidosäuren der Weinsäure zu gewinnen. Es wurden aber nicht solche, sondern anders zusammengesetzte, schön krystallisirende Substanzen erhalten. Löst man Diacetylweinsäureanhydrid bei mässiger Erwärmung in Anilin und lässt stehen, so erhält man *Monoacetyltartranilid*, $C_{18}H_{18}N_2O_5$, welches bei 148° schmilzt. Erwärmt man dagegen auf 150°, so bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ oder $C_{16}H_{12}N_2O_2$, die aus Benzol sich in goldgelben, spindelförmigen Krystallen abscheidet und die sich bei 200°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Sie ist in kalter Natronlauge unlöslich, wird aber beim Kochen damit unter Abscheidung von Anilin gelöst. Die Lösung enthält weder Weinsäure noch Dioxyweinsäure. Verfasser nehmen für die Verbindung eine der folgenden Formeln an:



Aehnliche goldgelbe Verbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt wurde, entstehen aus Diacetylweinsäureanhydrid mit p-Toluidin und β-Naphtylamin. *Ht.*

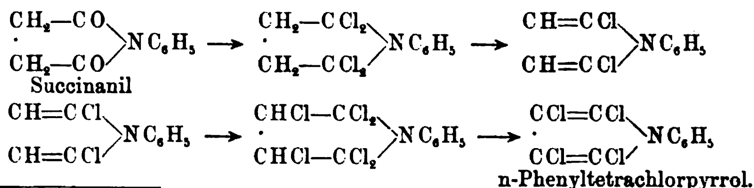
Wilhelm Kerp. Ueber substituirte Aminsäuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure[2]. — Die von Auwers[3] dargestellten Aminsäuren und Imide der a-Dimethylbernsteinsäure sind schon früher zum Theil vom Verf. beschrieben worden[4]. Die Schmelzpunkte der Anilsäuren hat Verf. durchweg etwa 20° niedriger als Auwers gefunden. Er hat deswegen seine früheren Beobachtungen von Neuem geprüft und gefunden, dafs die Anilsäuren keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern dass

[1] Chem. Soc. J. 71, 1060—1062. — [2] Ber. 30, 613—617. — [3] JB. f. 1896, S. 774 ff. — [4] Dissert. Bonn, 1890.

dieser ganz verschieden ausfällt, je nachdem langsam oder schnell erhitzt wird, welches darauf beruht, dass sie hierbei in Anile übergehen. Die Untersuchung bezieht sich auf die Anilsäure, o- und p-Tolilsäure, α- und β-Naphtilsäure der a-Dimethylbernsteinsäure. Diese Verbindungen werden in Bezug auf äussere Eigenschaften genau beschrieben. *Ht.*

Richard Anschütz. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren [1]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit Charles Beavis bereits früher [2]) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil berichtet; es wurde dabei in glatter Reaction ein Dichlormaleïnanildichlorid genannter Körper erhalten. Die Reaction ist einem eingehenden Studium unterworfen worden. Die Bildung des genannten Körpers aus Succinanil liefs eine Reihe von fünf Zwischenproducten voraussetzen [3]), die man eventuell in Form von methylirten Derivaten erhalten konnte, wenn man statt des Succinanils methylirte Succinanile in die Reaction einführte. Theils von diesem Gesichtspunkte aus, theils um die genannte Reaction auch nach anderen Richtungen hin zu erweitern, hat Verfasser mit einer Reihe seiner Schüler die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnanil, Succin-p-toluil, Citraconanil, as-Dimethylsuccinanil, Succinimid, Dichlormaleïnimid untersucht. *Schr.*

Richard Anschütz und Charles Beavis. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil und Dichlormaleïnanil [4]). — Verfasser haben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil neben dem früher beschriebenen Dichlormaleïnanildichlorid [5]) n-Phenyltetrachlorpyrrol erhalten, welches bei 93° schmelzende, tafelförmige Krystalle bildet und mit dem von Ciamician und Silber dargestellten Tetrachlorpyrrol [6]) darin übereinstimmt, dafs es durch Natriumamalgam nicht reducirt wird. Die Bildung des n-Phenyltetrachlorpyrrols läfst sich nur aus der symmetrischen Formel des Succinanils nach folgendem Schema erklären:

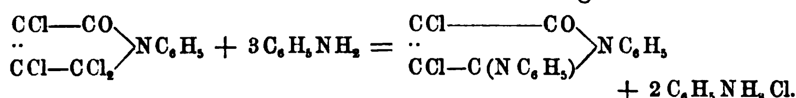


[1]) Ann. Chem. 295, 27—28. — [2]) JB. f. 1891, S. 1973. — [3]) Daselbst. — [4]) Ann. Chem. 295, 29—43. — [5]) Vgl. vorstehendes Referat. — [6]) JB f. 1883, S. 662.

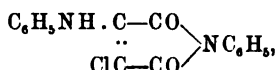
Weiterhin haben Verfasser die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnanil untersucht, welches aus dem Dichlormaleïnanildichlorid durch Zersetzen mit Wasser dargestellt wurde. Beim Erhitzen von Dichlormaleïnanil und Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 300° wird Dichlormaleïnanildichlorid (I.) und als Hauptproduct das bei 137 bis 138° schmelzende Tetrachlorsuccinanil (II.) erhalten:



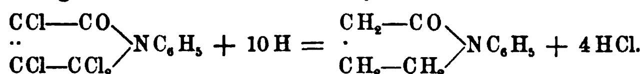
Bei der Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnanildichlorid entsteht Dichlormaleïndianil nach der Gleichung



Das Dianil krystallisirt aus Aceton in gelben Krystallen vom Schmelzp. 186 bis 187°. Es ist neuerdings auch von Bischoff und Walden[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfel- und Weinsäuredianilid erhalten worden. Beim Erwärmen von Dichlormaleïnanil mit Anilin in Chloroform auf 100° entsteht Anilidomonochlormaleïnanil:



gelbe Nadeln, Schmelzp. 188 bis 189°; ebenso entsteht mit Methylanilin Methylanilidomonochlormaleïnanil, Schmelzp. 189 bis 190°. Der letztere Körper wurde auch erhalten, wenn man Dichlormaleïnanildichlorid mit Methylanilin erwärmte, jedenfalls durch Zersetzung eines Zwischenproductes, da zur Reinigung verdünnte Salzsäure verwendet wurde. Bei der Reduction des Dichlormaleïnanildichlorids in ätherischer Lösung mit 3 proc. Natriumamalgam und Eisessig wurde das Lactam der γ-Anilidobuttersäure erhalten:

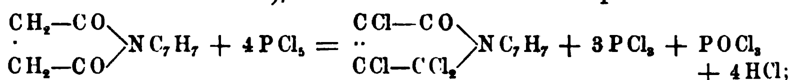


Das Lactam siedet bei 180 bis 182° unter 11 mm Druck und krystallisirt aus Petroläther in bei 68 bis 69° schmelzenden Nadeln. Durch Barytwasser wird es zu γ-Anilidobuttersäure aufgespalten, die als Silbersalz analysirt wurde und ein bei 135,5 bis 136,5° schmelzendes Chlorhydrat, $HCl.NHC_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, liefert.

[1]) Ann. Chem. 279, 139.

Auch dieses Ergebnifs spricht für die symmetrische Formel des Succinanils. *Schr.*

R. Anschütz und A. Günther. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil[1]). — Succin-p-toluil reagirt beim Erwärmen mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid ganz ebenso wie Succinanil[2]), es entsteht Dichlormaleïn-p-toluildichlorid:



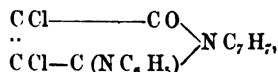
aus 50 g p-Toluil wurden 32 bis 33 g Dichlorid erhalten, das aus Aether in grofsen, wasserhellen Krystallen vom Schmelzp. 156° krystallisirt und bei 13 mm Druck bei 205° unzersetzt destillirt. Daneben entsteht ein phosphorhaltiges Nebenproduct, das noch näherer Untersuchung bedarf. Beim Kochen mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol zersetzt sich das Dichlorid unter Abgabe von Salzsäure und Bildung von Dichlormaleïn-p-toluil, $(C_4Cl_2O_2)NC_7H_7$, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 193°. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Anilin oder Piperidin in Chloroformlösung im Rohr auf 100° entstehen Anilido- und Piperidomonochlormaleïn-p-toluil:



Schmelzp. 40° und 130°. Mit absolutem warmem Methylalkohol und Aethylalkohol liefert das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid die entsprechenden Aether: Dichlormaleïn-p-toluil-dimethyl- und diäthyläther:

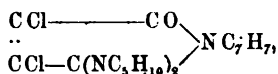


Schmelzp. 98° und 88°. Mit Anilin reagirt das Dichlormaleïn-p-toluildichlorid in Chloroformlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Anilinchlorhydrat und Bildung von Dichlormaleïn-p-toluilanil:



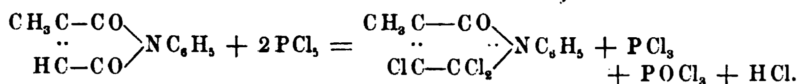
gelbe Blättchen oder Nädelchen, Schmelzp. 141°; ebenso wurde mit p-Toluidin Dichlormaleïn-p-toluil, Schmelzp. 161°, erhalten. Mit Piperidin gelang es, beide Cl-Atome der CCl_2-Gruppe durch basische Reste zu ersetzen; es entstand Dichlormaleïntoluildipiperidid:

[1]) Ann. Chem. 295, 43—55. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

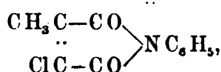


hellgelbe, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 107°. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig wurde aus dem Dichlormaleïntoluildichlorid ebenso wie aus dem Anildichlorid [1]) γ-p-Toluidobuttersäurelactam in bei 82° schmelzenden Nädelchen erhalten, Siedep. 189° unter 13 mm Druck. Durch Aufspaltung wurden aus dem Lactam Baryum- und Silbersalz der γ-p-Toluidobuttersäure dargestellt. *Schr.*

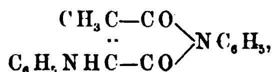
R. Anschütz und Julius Meyerfeld. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil [2]). — Statt des Monomethylbernsteinsäure- oder Brenzweinanils wurde das leichter zugängliche Citraconanil mit Phosphorpentachlorid behandelt, da es dasselbe Endproduct liefern mufste, wie jenes. Citraconanil giebt beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5: Monochlorcitraconanildichlorid:



Das Monochlorcitraconanildichlorid bildet weifse Prismen vom Schmelzp. 103° und ist auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirbar. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol giebt es Monochlorcitraconanil:



Schmelzp. 135°, Siedep. 190° (19 mm Druck), das durch Erwärmen mit Barytwasser leicht zum Baryumsalz einer Monochlorcitraconanilsäure gespalten wird. Dieselbe Monochlorcitraconanilsäure wird auch durch Einwirkung von Anilin auf Chlorcitraconsäureanhydrid erhalten; sie geht leicht wieder in das Anil über, z. B. erhält man das Anil schon beim Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl statt des erwarteten Chlorcitraconanilsäureesters. Mit Anilin liefert das Chlorcitraconanil: Anilidochlorcitraconanil:

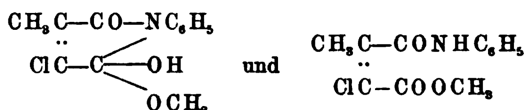


gelbe Nädelchen, Schmelzp. 157°. Bei Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol wurde aus dem Chlorcitraconanildichlorid unter verschiedensten Bedingungen ein wohlkrystallisirter Körper

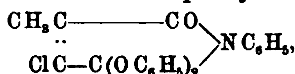
---

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Ann. Chem. 295, 56—66.

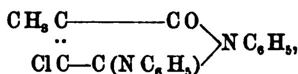
vom Schmelzp. 114° erhalten, der nicht wie die aus den vorher[1]) beschriebenen Anildichloriden erhaltenen Aether zwei Methylgruppen, sondern nur eine enthielt, es kommen für diesen Körper die beiden Formeln



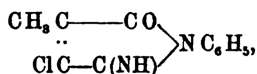
in Betracht. Mit Aethyl- und Benzylalkohol konnte nur Chlorcitraconanil erhalten werden; dagegen entstand mit Phenol in normaler Weise Chlorcitraconanildiphenyläther:



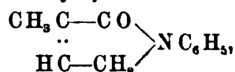
Schmelzp. 125°. Ebenso entsteht mit Anilin wie aus den früher beschriebenen Anildichloriden aus Chlorcitraconanildichlorid ein Chlorcitracondianil:



hellgelbe Täfelchen, Schmelzp. 125°; durch Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorid wurde Chlorcitraconimidoanil:



Schmelzp. 116°, erhalten. Etwas abweichend waren dagegen wieder die Resultate bei der Reduction des Chlorcitraconanildichlorids mit Natriumamalgam und Eisessig; es bildete sich dabei statt des erwarteten Methylbuttersäurephenyllactams eine um 2 H-Atome ärmere Verbindung, α-Methyl-γ-anilidocrotonsäurelactam:

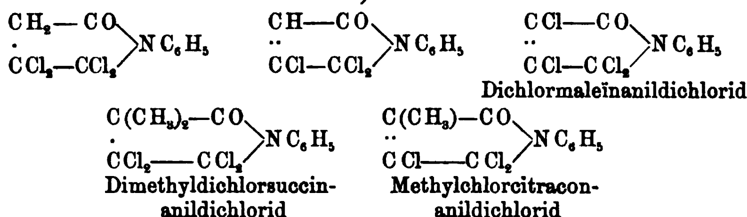


das aus Aether in prachtvollen Nadeln vom Schmelzp. 97 bis 97,5° krystallisirt. *Schr.*

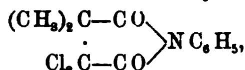
R. Anschütz und Georg Schroeter. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil, Dichlormaleïnimid und Succinimid[2]). — I. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil.* Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil mufste die Reaction wegen der Substitution der einen Methylengruppe durch zwei Methylgruppen auf einer noch früheren Stufe stehen bleiben als beim

[1]) Vgl. vorstehendes Ref. — [2]) Ann. Chem. 295, 67—93.

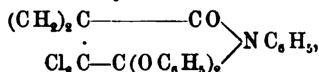
Brenzweinsäure- bezw. Citraconanil; im letzteren Falle [1]) entsteht Chlorcitranildichlorid, im ersteren Dichlordimethylbernsteinsäure-anildichlorid. Diese Endproducte sind in methylirter Form Analoga zweier Zwischenproducte, die vom Succinanil zum Dichlormaleïnanildichlorid führen [2]):



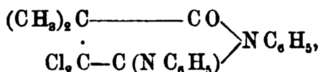
Das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid entsteht aus dem as-Dimethylsuccinanil beim Erwärmen mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit 80 bis 90 proc. Ausbeute. Es schmilzt bei 86,5 bis 87° und siedet unter 9 mm Druck bei 191 bis 192°. Durch feuchte Lösungsmittel wird es leicht in Dichlordimethylsuccinanil:



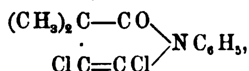
Schmelzp. 114°, Siedep. 179 bis 180,2° (10,5 mm Druck), übergeführt; derselbe Körper entsteht stets auch bei Einwirkung trockener Alkohole auf das Dichlorid. Dagegen wurde aus letzterem mit Phenol Dimethyldichlorsuccinanildiphenolat:



erhalten, das aus Benzol mit Krystallbenzol krystallisirt und bei 156 bis 157° schmilzt. Mit Anilin giebt das Anildichlorid Dimethyldichlorsuccindianil:

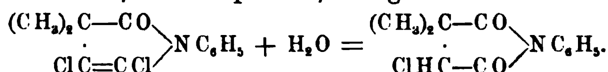


Prismen, Schmelzp. 129°, aus Aceton. Ein eigenthümliches Resultat ergab sich bei der Reduction des Dichlordimethylsuccin-anildichlorids mit Natriumamalgam und Eisessig. Auch bei grofsem Ueberschufs von Amalgam wurde nicht alles Chlor herausgenommen, sondern es entstand ein Körper, der als α-Dimethyl-β-γ-dichlor-γ-anilidoisocrotonsäurelactam:

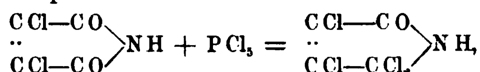


[1]) Vergl. vorstehendes Ref. — [2]) Ann. Chem. 263, 158.

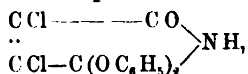
Schmelzp. 99°, aufzufassen ist, da es mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid quantitativ wieder Dimethyldichlorsuccinanildichlorid und Phosphortrichlorid liefert. Derselbe Körper wurde auch durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Anildichlorid erhalten. Beim Liegen an feuchter Luft oder besser beim Erwärmen mit Eisessig wird das Lactam in as-Dimethylmonochlorsuccinanil, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 163°, übergeführt:



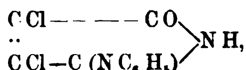
II. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid.* Beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) mit Dichlormaleïnimid im Rohr auf 160° entsteht das dem Dichlormaleïnanildichlorid entsprechende Dichlormaleïnimiddichlorid:



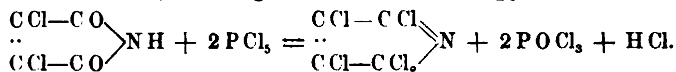
welches bei 147 bis 148° schmelzende Prismen bildet; dieses Imiddichlorid wird durch Feuchtigkeit, Einwirkung von Alkoholen u. s. w. leicht wieder in Dichlormaleïnimid zurückgeführt. Mit Phenol liefert es Dichlormaleïnimiddiphenolat:



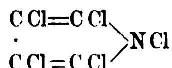
Schmelzp. 170°; mit Anilin das in gelben, feinen Nadeln krystallisirende Dichlormaleïnimidanil:



Schmelzp. 151 bis 152°. Letzteres löst sich in Alkalien und giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Beim Erhitzen von Dichlormaleïnimid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid entsteht ein Körper mit fünf Chloratomen, das sogenannte Pentachlorpyrrol:



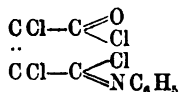
Das Pentachlorpyrrol, für welches neben der angeführten Formel auch die weniger wahrscheinliche:



in Betracht gezogen wird, ist eine gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 90,5° siedet; durch Wasser wird es allmählich, durch Alkohol sehr energisch zersetzt

unter Rückbildung von Dichlormaleïnimid. Durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig liefert es in schlechter Ausbeute Tetrachlorpyrrol. Ciamician und Silber[1]) haben früher ebenfalls die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlormaleïnimid untersucht; sie erhielten beim Erhitzen des Imids mit einem grofsen Ueberschufs von PCl_5 auf 200°, indem sie das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirten, ein Heptachlorid, C_4Cl_7N, und daneben „unverändertes" Dichlormaleïnimid. Verfasser haben diese Versuche wiederholt und auch hier neben relativ wenig Heptachlorid erhebliche Mengen Pentachlorpyrrol erhalten, welches aber beim Behandeln mit Wasser unter *Rückbildung* von Dichlormaleïnimid zersetzt wird. III. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid.* Bernthsen[2]) hat bereits Notizen über das Verhalten von Succinimid gegen Phosphorpentachlorid gegeben; er erhielt bei der wenig glatten Reaction einen chlorhaltigen, bei 145 bis 148° schmelzenden Körper, den er nicht analysirt und näher untersucht hat. Nach den Versuchen der Verfasser ist dies jedenfalls nichts anderes gewesen als Dichlormaleïnimiddichlorid, welches neben Pentachlorpyrrol bei der vorsichtigen Behandlung von Succinimid mit Phosphorpentachlorid in Chloroform mit allerdings ziemlich geringer Ausbeute entsteht. Beide Körper sind oben als Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Dichlormaleïnimid bereits beschrieben worden.

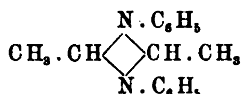
In den Schlufsfolgerungen suchen Verfasser die symmetrische Structur der untersuchten Imide aus den in diesen Arbeiten gewonnenen Resultaten darzuthun. Für die symmetrische Formel des Succinanils ist die Bildung von Tetrachlor-n-phenylpyrrol beweisend; ähnliches gilt für das Succinimid und Dichlormaleïnimid, da sie das sogenannte Pentachlorpyrrol liefern, das bei der Reduction in Tetrachlorpyrrol übergeht. Die Bildung der Lactame bei der Reduction der Anildichloride ist bei näherer Betrachtung kein ganz einwurfsfreier Beweis für die symmetrische Structur der Anile; man kann z. B. die Bildung des Phenylbutyrolactams aus dem Dichlormaleïnanildichlorid auch erklären, wenn man für letzteres die Formel



annimmt; indessen ist eine solche Formel nach den Eigenschaften der Anildichloride unwahrscheinlich. *Schr.*

[1]) JB. f. 1884, S. 1125. — [2]) JB. f. 1880, S. 800.

A. Eibner. Ueber Aethylidendiphenamin [1]). — Die von Schiff durch Condensation von Anilin und Acetaldehyd erhaltenen Basen: Aethylidendiphenamin, $C_{14}H_{16}N_2$, und Diäthylidendiphenamin, $C_{16}H_{18}N_2$, sind unter Verbesserung der Darstellungsmethoden eingehender von v. Miller und Plöchl [2]) sowie von Eckstein [3]) untersucht worden. Das *Aethylidendiphenamin*, $CH_3 . CH : (NHC_6H_5)_2$, kann leicht in krystallisirter Form erhalten werden, in kurzer Zeit durch Condensation von Anilin und Acetaldehyd in alkalischer Lösung, weniger rasch, aber in besserer Ausbeute, bei Vereinigung von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Acetaldehyd in wässeriger Lösung unter Eiskühlung. Die Base ist in feuchtem und unreinem Zustande sehr veränderlich, kann jedoch aus ätherischer, mit Pottasche versetzter Lösung durch Zugabe von Petroläther in rautenförmigen, stark lichtbrechenden Krystallen von charakteristischem Geruch gewonnen werden, welche bei 51° schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen Mitteln lösen. Den zum Nachweis secundärer Stickstoffatome angewendeten Reagentien hält die Base nicht Stand. Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Natronlauge, verdünnte Salzsäure und Natriumnitrit bilden lediglich Derivate des Anilins. Aus der verdünnten essigsauren Lösung der Base fällt Natriumnitrit ein undeutlich krystallinisches Product, welches wahrscheinlich das Dinitrosoderivat der Eckstein'schen [4]) Base darstellt. Die trockene Base löst sich in Acetaldehyd; nach kurzer Zeit tritt Erwärmung und Trübung von ausgeschiedenem Wasser ein. Das Product ist eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche, tertiäre, sehr beständige Base, deren Constitution wahrscheinlich durch die Formel:



gegeben ist. Das Aethylidendiphenamin wird durch Erwärmen auf 100° in zwei bis drei Stunden in ein dunkelbraunes Oel verwandelt, welches nach Anilin und Isonitril riecht. Blausäure spaltet das Molekül momentan unter Bildung des *Nitrils des Aethylidenanilins* (Schmelzp. 92°), $C_6H_5NH . CH(CN) . CH_3$, neben Anilin. Durch mehrtägiges Stehenlassen unter Wasser, durch halbstündiges Erhitzen mit Wasser, durch Behandeln mit Essigsäure und durch kurzes Aufkochen mit Alkohol wird die Base in ein Gemisch von Eckstein'scher [5]) Base und der vom Verfasser [6])

---

[1]) Ber. 30, 1444—1450. — [2]) JB. f. 1892, S. 1157. — [3]) JB. f. 1892, S. 1424. — [4]) Ber. 29, 2978. — [5]) A. a. O. — [6]) Ber. 27, 1299.

entdeckten, mit letzterer isomeren Base übergeführt, wobei als Nebenproduct Anilin entsteht. — Das von Schiff[1]) beschriebene Aethylidendiphenamin ist mit der beschriebenen Base nicht identisch und dürfte, wenn es thatsächlich krystallisirt war, wohl die Eckstein'sche Base gewesen sein. *Hr.*

H. N. McCoy[2]) studirte die *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die* von Lengfeld und Stieglitz[3]) beschriebenen *Chloride des Carbodiphenylimids.* Carbodiphenylimid (10 g) wurde in Benzollösung (70 ccm) durch Behandeln mit trockenem Salzsäuregas im Ueberschufs in das Gemisch der beiden Hydrochloride übergeführt, dieses unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff (100 ccm) mit Aluminiumchlorid (10 g) eine Stunde gekocht, die Benzolschwefelkohlenstofflösung von dem dunkelgelben Reactionsproducte abgegossen und dieses zur Entfernung von Aluminiumverbindungen mit Natronlauge behandelt. Der Rückstand wurde erst aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Benzol unter Ligroinzusatz umkrystallisirt, wobei sich aus der Lösung zuerst schwefelgelbe, bei 184° schmelzende, rhombische Platten und darauf schwefelgelbe, bei 171° schmelzende Nadeln und Prismen abschieden. Diese beiden verschiedene Schmelzpunkte zeigenden Verbindungen haben die gleiche Constitution, sie entsprechen beide der Formel $C_{26}N_{20}O_4$, und sind daher allotrope Modificationen einer dimorphen Verbindung, oder Isomere sehr nahe verwandter Constitution oder endlich Stereomere. Erhitzt man den bei 171° schmelzenden Körper auf seinen Schmelzpunkt, so krystallisirt er beim Erkalten in den rhombischen Platten vom Schmelzp. 184° aus. Den bei 184° schmelzenden Körper in die bei 171° schmelzende Modification zurück zu verwandeln, ist bis jetzt nur einmal zufällig gelungen. Beide Körper sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich in Ligroin. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkali, lösen sich aber leicht in kalter verdünnter Salzsäure; die salzsaure Lösung ist anfangs tief gelb gefärbt, entfärbt sich aber beim längeren Stehen in der Kälte, beim Erwärmen sofort. Alkalien fällen aus dieser entfärbten Lösung einen aus Alkohol in farblosen, bei 163° schmelzenden, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und verdünnten Lösungen leicht, in Aether und Alkohol weniger leicht, in Ligroin fast nicht, in Alkalien nicht löslichen Nadeln krystallisirenden *Körper* $C_{20}H_{15}N_3O$ aus, während die wässerige Lösung Anilin enthält. Dieser Körper ist

[1]) A. a. O. — [2]) Ber. 30, 1090. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 107; Ber. 28, 573.

also nach der Gleichung: $C_{26}H_{20}N_4 + H_2O = C_{20}H_{15}N_3O + C_6H_5NH_2$ durch Austausch einer Phenylimidgruppe ($=NC_6H_5$) gegen ein Sauerstoffatom durch Verseifung aus der ersten Verbindung entstanden. Die Untersuchung zur Aufklärung der Constitution der beiden bei 184 und 171° schmelzenden Körper $C_{26}H_{20}N_4$ ist noch nicht beendet. *Wt.*

W. Bretschneider. Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine [1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers wird beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von *Phenylhydroxylamin* [2]) in 60 proc. Alkohol *o-Amidobenzolsulfosäure* gebildet, und ebenso entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das dem Phenylhydroxylamin analog dargestellte *p-Tolylhydroxylamin p-Toluidin-m-sulfosäure*. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *o-Tolylhydroxylamin* wurde *o-Amido-m-toluolsulfosäure* in geringer Menge erhalten. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf m-Xylyl-o-hydroxylamin konnte die Bildung einer Sulfosäure nicht nachgewiesen werden. Die Versuche ergaben, dass die Hydroxylamine der Benzolreihe mit schwefliger Säure unter Bildung von Amidosulfosäuren reagiren, und dafs die Säuregruppe dieser Sulfosäuren mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-) Stellungen einnimmt. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung (wie bei dem o-Tolylhydroxylamin) ungünstig beeinflufst. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säurebildung einzutreten. Nicht substituirte Hydroxylamine sind der Säurebildung am zugänglichsten. Je grösser die Zahl der Substituenten, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt. Bei der im Weiteren untersuchten Einwirkung von schwefliger Säure auf die *Hydroxylamine der Anisole*, sowie des *Chlor- und Brombenzols* konnte die Bildung von Amidosulfosäuren nicht nachgewiesen werden. Ebenso trat auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *unsymmetrisches Methylphenylhydrazin*, auf *Phtalylhydroxylamin* und *Benzhydroxamsäure* die erwartete Säurebildung nicht ein. Dagegen wurde bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *α-Naphtylhydroxylamin* die Bildung von *1,4-Naphtylaminsulfosäure* nachgewiesen. Bei der Einwirkung endlich von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin hätte, wenn dieselbe der Einwirkung von schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin analog verlief, ein Anilid oder ein Sulfon entstehen müssen. Dagegen wurde eine

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 285—304. — [2]) Wohl und Bamberger, Ber. 27, 1347, 1432.

Verbindung von der Formel $C_{13}H_{13}SNO_3$ erhalten, welche in schneeweifsen, bei 142° schmelzenden Blättchen krystallisirt und wahrscheinlich eine der von Piloty[1]) aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin gewonnenen Benzsulfhydroxamsäure, $C_6H_5SO_2N$ (–OH, –H), analoge Constitution $C_7H_7SO_2$–N(–C_6H_5, –OH) besitzt.

Wt.

E. Beckmann[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über *N-Alkylhydroxylamine*. *N-Benzylformaldoxim*, C_8H_9NO, erhielt er durch Versetzen von N-Benzylhydroxylamin in ätherischer Lösung mit Formaldehydlösung und wenig Alkohol in kleinen, harten, bei 116° schmelzenden Krystallen. Das analog dargestellte *N-Benzylpropionaldoxim*, $C_{10}H_{13}NO$, ist ein weifses, krystallinisches, bei 106° schmelzendes, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliches Pulver. Das ebenso erhaltene *N-Benzylönanthaldoxim*, $C_{14}H_{21}NO$, bildet fettige, stark glänzende, krystallinische, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche, bei 85° schmelzende Blättchen. Die N-Benzylaldoxime geben beim Behandeln mit Phenylisocyanat kein einfaches Additionsproduct, sondern es wird beim Zusammenbringen molekularer Mengen beider Körper β-Benzylhydroxylamin abgespalten und dessen Carbanilidoverbindung gebildet. Dieselbe Verbindung wird auch aus dem β-Benzylbenzaldoxim und β-Benzylanisaldoxim erhalten. *β-Carbanilido-β-benzylhydroxylamin (N-oxy-Benzylphenylharnstoff)*, $C_6H_5NHCON(-OH, -C_7H_7)$, durch Versetzen von β-Benzylhydroxylamin in Benzollösung mit der molekularen Menge Phenylisocyanat dargestellt, scheidet sich als weifser, bei 153° schmelzender Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zersetzung bei 163° schmilzt. Der Körper löst sich in 10proc. Kalilauge und wird durch Kohlensäure aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure wird β-Benzylhydroxylamin daraus abgespalten. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung des Körpers blau. *α-Methyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OCH_3, -C_7H_7)$, durch Behandeln des Carbanilidokörpers in methylalkoholischer Lösung mit molekularen Mengen Jodmethyl und Natriummethylat gewonnen, bildet farblose, bei 87° schmelzende, in Kalilauge unlösliche Krystalle. Das analog der Methylverbindung dargestellte *α-Aethyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OC_2H_5, -C_7H_7)$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, bei 74° schmelzenden Nadeln. Das ebenso erhaltene *α-Benzyl-β-carbanilido-β-benzyl-*

---

1) Ber. 29, 1559. — 2) J. pr. Chem. [2] 56, 71—93.

hydroxylamin, $C_6H_5NHCON(-OC_7H_7, -C_7H_7)$, welches auch aus dem *α*-Benzylhydroxylamin in der Weise gewonnen werden kann, dafs dasselbe durch Behandeln mit Phenylisocyanat in Benzollösung in das bei 107° schmelzende *α*-Benzyl-*β*-carbanilidoproduct und dieses durch Benzylirung in alkoholischer Lösung vermittelst Benzylchlorids unter Zusatz von Natriumalkoholat in den obigen Benzyläther übergeführt wird, schmilzt bei 107°. *α-Carbanilido-β-dibenzylhydroxylamin*, $C_7H_7N(-C_7H_7, -OCONHC_6H_5)$, durch Erhitzen von *β*-Dibenzylhydroxylamin mit der molekularen Menge Phenylisocyanat in Benzollösung dargestellt, schmilzt bei 117°. Das durch Schütteln der alkalischen Lösung des Carbanilidokörpers mit Benzoylchlorid gewonnene *α-Benzoyl-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OCOC_6H_5, -C_7H_7)$, schmilzt aus Methylalkohol umkrystallisirt bei 120°. Das durch Kochen des Carbanilidokörpers in Benzollösung mit Benzoylchlorid entstehende *α-Carbanilido-β-benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5CON(-OCONHC_6H_5, -C_7H_7)$, schmilzt bei 140° und wird auch beim Erhitzen des von E. Beckmann[1]) aus Dibenzoyl-*β*-benzylhydroxylamin durch Einwirkung von Natriumalkoholat gewonnenen *β*-Benzoyl-*β*-benzylhydroxylamins in Benzollösung mit Phenylisocyanat erhalten. Beim Schütteln des Carbanilidokörpers in alkalischer Lösung mit Phenylsulfonchlorid erhält man *α-Phenylsulfon-β-carbanilido-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5NHCON(-OSO_2C_6H_5, -C_7H_7)$, in schönen, glänzenden, bei 120° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Das aus dem N-Anisylbenzaldoxim durch Spaltung mit Salzsäure gewonnene *salzsaure β-Anisylhydroxylamin*, $(CH_3O)C_6H_4CH_2NH(OH).HCl$, bildet rein weifse, bei 167° schmelzende Nädelchen und das durch Zersetzen des Chlorhydrats in wässeriger Lösung mit Natriumcarbonat erhaltene freie *β-Anisylhydroxylamin*, $(CH_3O)C_6H_4CH_2NH(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, auch in Aether, Benzol und Petroläther löslichen, bei 76° schmelzenden Blättchen. Beim Erhitzen desselben in Benzollösung mit Phenylisocyanat erhält man die *Carbanilidoverbindung (N-Oxyanisylphenylharnstoff)*, $C_6H_5NHCON(-OH, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, welche bei 161° schmilzt, in Alkohol und Benzol schwerer, in Aether, Naphtalin und Phenol leichter löslich ist und gleich dem analogen Benzylproduct sich leicht in Alkalilauge löst und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, später blau werdende Färbung liefert, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Die beim Erhitzen der Carbanilidoverbindung in methylalkoholischer

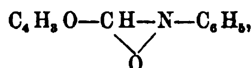
---

[1]) JB. f. 1893, S. 1421.

Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl sich bildende *Methylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCH_3, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 105°. Die in analoger Weise dargestellte *Aethylverbindung*, $C_6H_5NHCON(OC_2H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 92°. Die ebenso erhaltene *Benzylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OC_7H_7, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, welche auch aus dem durch Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin in Benzollösung auf Phenylisocyanat entstehenden, bei 107° schmelzenden α-Benzyl-β-carbanilidoproduct durch Behandeln mit Anisylchlorid und Natriumalkoholat gewonnen wird, bildet kleine, weifse, hellglänzende, bei 85° schmelzende Krystalle. Die beim Schütteln des Carbanilidokörpers in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid entstehende *Benzoylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCOC_6H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, krystallisirt aus Aether und heifsem Alkohol in seideglänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln. Eine Umlagerung dieser Benzoylverbindung in eine solche mit der Carbanilidogruppe in der α-Stellung durch Einwirkung von Benzoylchlorid ist hier nicht gelungen. Die isomere Verbindung wird nur aus dem Dibenzoylproduct durch Entfernen der Benzoylgruppe aus der α-Stellung mit Natriumalkoholat und Ersatz desselben durch Phenylisocyanat erhalten. Die *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_5CON(-OCOC_6H_5, -CH_2C_6H_4OCH_3)$, schmilzt bei 64° und die daraus dargestellte *α-Carbanilido-β-benzoylverbindung*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$, bildet weifse, bei 92° schmelzende Krystallblättchen. Die *Carbanilidoverbindung des β-Phenylhydroxylamins* (N-Oxydiphenylharnstoff), $C_6H_5NHCON(-OH, -C_6H_5)$, wird durch Behandeln von β-Phenylhydroxylamin in Benzollösung mit Phenylisocyanat in feinen, weifsen, bei 125° schmelzenden Nadeln erhalten, löst sich wie die analogen Verbindungen in Alkali, wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt und seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die *Methylverbindung*, $C_6H_5NHCON(-OCH_3, -C_6H_5)$, schmilzt bei 74°. Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid in molekularer Menge auf eine verdünnte alkalische Lösung des Carbanilidokörpers entstehende *α-Benzoylverbindung*, $C_6H_5OHCON(-OCOC_6H_5, -C_6H_5)$, schmilzt bei 100°, und die beim Erhitzen des Carbanilidokörpers in Benzollösung mit Benzoylchlorid sich bildende *β-Benzoylverbindung*, $C_6H_5CON(-OCONHC_6H_5, -C_6H_5)$, stellt farblose, bei 127° schmelzende Krystalle dar. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf α-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin. Dieses *α-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin* (Phenylmonobenzhydroxamsäure), $C_6H_5CON(-OH, -C_6H_5)$, wird durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf β-Phenylhydroxylamin in

ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und schmilzt bei 120 bis 121°. Das *α-β-Benzoyl-β-phenylhydroxylamin (Phenyldibenzhydroxamsäure)*, $C_6H_5CON(-OCOC_6H_5, -C_6H_5)$, welche bei der Behandlung des obigen Carbanilidoproductes mit Benzoësäureanhydrid entsteht, schmilzt bei 118 bis 119°. Das *β-Thiocarbanilido-β-benzylhydroxylamin (N-Oxybenzylphenylthioharnstoff)*, $C_6H_5NHCSN(-OH, C_7H_7)$, wird durch Zusatz erst von Natriumcarbonat im Ueberschufs und dann von Phenylsenföl in molekularer Menge zu einer stark abgekühlten wässerigen Lösung von β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat dargestellt und bildet fast farblose, glänzende, bei 123° schmelzende Krystallblätter, welche sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Eisessig und Aether, sehr wenig in Petroläther und Ligroin lösen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkalilauge und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erst eine grüne und dann eine blaue Färbung. Wird zuerst das Phenylsenföl und dann die Sodalösung zu dem β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat hinzugegeben, so entsteht Benzylphenylthioharnstoff vom Schmelzp. 153°. Bei der Einwirkung von Benzoyl- bezw. Benzylchlorid in Gegenwart von Alkali auf den N-Oxybenzylphenylthioharnstoff wurde stets Benzylphenylharnstoff vom Schmelzp. 168° erhalten. Ebenso wie die Benzylverbindung erhält man auch das *β-Thiocarbanilido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxy-Diphenylthioharnstoff)*, $C_6H_5NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, durch Versetzen von β-Phenylhydroxylamin in ätherischer Lösung mit der molekularen Menge Phenylsenföl in blätterigen, bei 111° schmelzenden Krystallen, welche in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalilauge und Eisenchlorid mit der Benzylverbindung vollkommen übereinstimmen. Beim Kochen des Körpers mit Alkohol wird Diphenylsulfoharnstoff vom Schmelzp. 152°, und beim Erwärmen desselben mit wässeriger Kalilauge Diphenylharnstoff vom Schmelzp. 235° erhalten, welcher sich auch bei der versuchten Benzoylirung und Benzylirung des Körpers bildet. Analoge Verbindungen entstehen auch aus Allyl- bezw. Methylsenföl und krystallisirt das so gewonnene *Thiocarballylamido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxyallylphenylthioharnstoff)*, $C_3H_5NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, in Nadeln vom Schmelzp. 98°, deren alkoholische Lösung von Eisenchlorid grün gefärbt wird, und das *Thiocarbmethylamido-β-phenylhydroxylamin (N-Oxymethylphenylthioharnstoff)*, $CH_3NHCSN(-OH, -C_6H_5)$, schmilzt bei 146°. Bei der versuchten Benzoylirung dieser beiden Körper wurde Allylphenylharnstoff vom Schmelzp. 115° bezw. Methylphenylharnstoff erhalten. *Wt.*

R. Ehrhardt[1]) untersuchte die *Einwirkung von Furfurol auf aromatische Hydroxylamine* und erhielt das *Furfurophenylazoxim*,

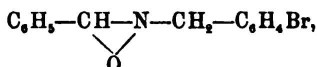


durch Reduction von Nitrobenzol (61,5 g) in einer Lösung von Chlorammonium (40 g) in Wasser (1 Liter) mit Zinkstaub (100 g) bei 10 bis 15°, und Versetzen der nach drei- bis vierstündiger Einwirkung vom gebildeten Zinkoxyd abfiltrirten, stark alkalisch gemachten Lösung mit Furfurol (48 g). Das so gewonnene *Furfurophenylazoxim* krystallisirt aus Ligroin in weifsen, seideglänzenden, bei 91 bis 92° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Benzol und Aceton leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslichen Nadeln, welche dem Licht ausgesetzt und auch beim Kochen in wässeriger Lösung sich theilweise zersetzen. In analoger Weise wird das *Furfuro-o-tolylazoxim*, $C_{12}H_{11}NO_2$, durch Reduction von o-Nitrotoluol (68,5 g) in einer Lösung von Chlorammonium (60 g) in Wasser (1 Liter) mit Zinkstaub (400 g) bei 15 bis 20° und Versetzen der nach acht- bis zehnstündiger Einwirkung vom gebildeten Zinkoxyd und unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirten, stark alkalisch gemachten Lösung mit Furfurol (48 g) in grofsen, tafelförmigen, weingelben, bei 58° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwerer, in Wasser sehr schwer löslichen, und dem Lichte ausgesetzt sich zersetzenden Krystallen erhalten. Ein Furfuro-p-tolylazoxim auf gleiche Weise aus p-Nitrotoluol zu gewinnen, gelang nicht, da das Furfurol mit dem p-Tolylhydroxylamin nicht in Reaction zu treten scheint. *Wt.*

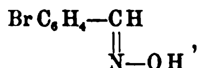
C. Kjellin und V. G. Kuylenstjerna[2]) berichteten über eine *neue Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle.* Sie fanden, dafs die von Behrend und König[3]) sowie auch von Behrend und Nissen[4]) beschriebenen Bisnitrosylbenzyle sich auch auf sehr einfache Weise durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung der Chlorhydrate der β-Benzoylhydroxylamine darstellen lassen. Wie Brom wirkt im Allgemeinen auch Chlor, indem bei der Einwirkung von Chlor auf eine wässerige Lösung des β-Benzylhydroxylamins oder dessen Chlorhydrats ein Gemisch von Bisnitrosylbenzyl und β-Benzylchlorhydroxylamin erhalten wurde. Die Darstellung des *Bisnitrosylbenzyls*, $(C_6H_5{-}CH_2NO)_2$, geschieht am besten in der Weise, dafs man zu dem in etwa

[1]) Ber. 30, 2016. — [2]) Daselbst, S. 1896. — [3]) JB. f. 1891, S. 1231 ff. — [4]) JB. f. 1892, S. 1379 f.; Behrend und Nissen, JB. f. 1892, S. 1379.

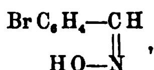
50 Thln. Wasser gelösten Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins Bromwasser in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren zusetzt, bis dasselbe im geringen Ueberschufs vorhanden ist. Das Bisnitrosylbenzyl scheidet sich dann als weifser, voluminöser Niederschlag ab. In gleicher Weise wird das *Bisnitrosyl-p-nitrobenzyl* durch Fällung des p-Nitrobenzylhydroxylaminchlorhydrats mit Bromwasser gewonnen. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von p-Nitrobenzaldoxim und Bisnitrosyl-p-nitrobenzyl. Das durch Einwirkung von p-Brombenzylbromid auf Synbenzaldoxim dargestellte *p-Brombenzylisobenzaldoxim*,



krystallisirt in grofsen, schiefwinkeligen, bei 128° schmelzenden Tafeln und wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in *p-Brombenzylhydroxylamin*, $BrC_6H_4CH_2NHOH$, gespalten, welches ein weifses, in Wasser nicht, in Methylalkohol und heifsem Benzol leicht lösliches Pulver darstellt und aus diesen Lösungen in kleinen, unscharf bei 85° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_9BrNOCl$, bildet kleine, glänzende, unter Zersetzung unscharf bei 188° schmelzende Blättchen. Bromwasser fällt aus der Lösung des p-Brombenzylhydroxylamins ein Gemisch von p-Brombenzaldoxim und *Bisnitrosyl-p-brombenzyl*, $(BrC_6H_4-CH_2NO)_2$, welches aus Chloroform in schönen, flächenreichen, wasserhellen, kurzen, unter Zersetzung nicht ganz scharf bei 137 bis 138° schmelzenden Prismen erhalten wird, durch Kochen mit Alkohol in 2 Mol. Oxim gespalten wird und beim mehrtägigen Stehen mit 10 proc. Natronlauge oder auch beim Erwärmen mit einer methylalkoholischen Natriumlösung unter Oximspaltung aufgelöst wird, wobei ein Gemisch von einem hoch schmelzenden und einem niedriger schmelzenden Oxim erhalten wird. Das hoch schmelzende Oxim besitzt die Syn-, das niedriger schmelzende die Anti-Configuration. Das so gewonnene *p-Brombenz-syn-aldoxim*,



krystallisirt aus Essigäther in breiten, glänzenden, bei 157° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Nadeln, das *p-Brombenz-anti-aldoxim*,

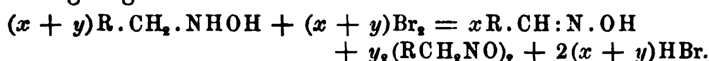


aus Ligroin in farblosen, bei 108° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, äufserst leicht löslichen Nadeln. Das aus dem o-Nitrobenzylhydroxylamin gewonnene *Bisnitrosyl-o-nitrobenzyl*, $(NO_2C_6H_4CH_2NO)_2$, bildet ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlösliches weifses, bei 141° unter Zersetzung schmelzendes Pulver, welches aus heifsem Chloroform, worin es auch nur äufserst schwer löslich ist, in kleinen, gelblichen Blättchen krystallisirt. Durch kochende Salzsäure wird es nur sehr langsam in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten, gegen wässerige Natronlauge ist es bedeutend weniger widerstandsfähig wie die entsprechende p-Bromverbindung. Beim Behandeln mit alkoholischem Natrium und Methyljodid wird es in die beiden von H. Goldschmidt und Rietschoten[1]) dargestellten N- und O-Methyläther des o-Nitrobenzaldoxims vom Schmelzp. 92° und 58° übergeführt. *Wt.*

Carl Kjellin. Ueber die Einwirkung von Brom auf β-Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle[2]). — Verf. hat den Einflufs der Concentration auf die Bildung von Bisnitrosylbenzylen und Oximen bei der Einwirkung von Brom auf die β-Benzylhydroxylamine quantitativ verfolgt und seine Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

Hydroxylamin-chlorhydrat	Concentration	Bisnitrosyl Procent der Theorie		Oxim Procent d. Theorie		Niederschlag Procent d. Theorie		Gesammtausbeute, Niederschlag + Oxim in Lösg.	
o-Nitrobenzyl. . .	1: 50	44;	45	—	—	93	—	—	—
„ . . .	1:100	20,8;	27,65	76,5	—	87,5	—	97,4	—
„ . . .	1:250	65;	65	—	—	—	—	—	—
p-Nitrobenzyl. . .	1: 40	61;	—	—	—	—	—	—	—
„ . . .	1:100	70;	—	—	—	87	—	—	—
p-Brombenzyl . .	1: 40	45;	—	—	—	—	—	—	—
„ . .	1:100	50,9;	52,4	46,7	—	—	89	97,5	—
„ . .	1:130	62,7;	—	—	—	87	—	—	—
β-Benzyl	1: 40	76;	—	—	—	—	—	—	—
„	1:100	73;	—	—	—	—	—	—	—

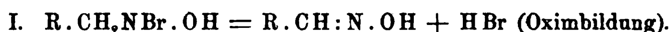
Aus diesen Resultaten wird für den Reactionsverlauf folgende Gleichung abgeleitet:

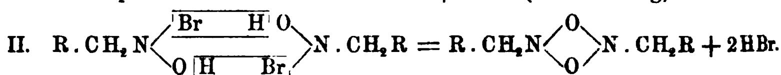


$$(x + y)R.CH_2.NHOH + (x + y)Br_2 = xR.CH:N.OH + y_2(RCH_2NO)_2 + 2(x + y)HBr.$$

[1]) JB. f. 1893, S. 1416. — [2]) Ber. 30, 1969—1971.

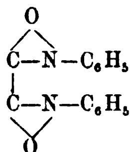
Die Bisnitrosyle zerfallen durch Einwirkung von Alkali selbst durch Kochen mit Alkohol in 2 Mol. Aldoxim. Beim Erwärmen mit Nitrobenzol gehen die Bisnitrosyle ziemlich glatt (zu 80 Proc.) in die Oxime über. Für die Oxim- bezw. Bisnitrosylbildung wird in erster Phase die Bildung von Benzylbromhydroxylamin angenommen, das dann im Sinne folgender Gleichungen zerfallen dürfte:


I. $R.CH_2NBr.OH = R.CH:N.OH + HBr$ (Oximbildung).

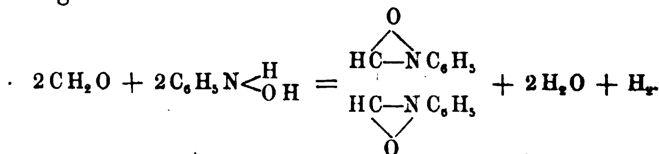


Wie man sieht, veranschaulicht die zweite Gleichung sehr gut die schon von Behrend aufgestellte Constitutionsformel der Bisnitrosyle. *Mr.*

H. v. Pechmann. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol[1]). — Pechmann erhielt durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Diazomethan einen in goldgelben Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzp. 182 bis 183°, welchem die Formel eines Glyoxim-n-Phenyläthers zukommt:



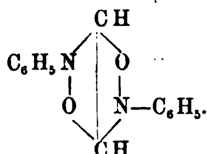
Dieser Formel entsprechend, zerfällt er mit Säuren in Glyoxal, $\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}$, und Phenylhydroxylamin, aus welchen Producten er auch synthetisch erhalten werden kann. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, lagert er sich in Oxanilid um. Die Reaction ist also als eine Oxydation des dem Diazomethan zu Grunde liegenden Radicals zu Glyoxal und gleichzeitige Reduction des Nitrosobenzols zu Phenylhydroxylamin aufzufassen. Der gleiche Körper entsteht nach Bamberger direct aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd[2]) wohl nach der Gleichung:



Mg.

[1]) Ber. 30, 2461—2463. — [2]) Vierteljahrsschrift d. Züricher Naturf.-Ges. 1897, S. 178.

H. v. Pechmann. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol[1]). — Aus einer Mittheilung von Pechmann über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Diazomethan geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Formulirung des Reactionsproductes als Glyoxim-n-Phenyläther zutrifft. Es kann durch Säuren oder Phenylhydrazin in Glyoxal resp. Glyoxalosazon einerseits, und Phenylhydroxylamin resp. p-Amidophenol andererseits gespalten werden. Es nimmt 2 At. Br auf und liefert ein ebenfalls aus Bromnitrosobenzol und Formaldehyd erhältliches Product. Es ist mit dem schon von Bamberger aus Formaldehyd und Nitrosobenzol erhaltenen Product identisch, entsteht aufserdem noch aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Von den noch möglichen Formeln ist nur noch die folgende einigermafsen in Betracht zu ziehen:



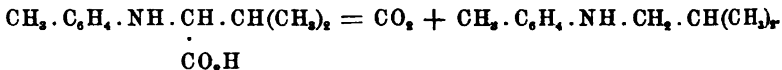
Mg.

S. Prokofjeff. Ueber neue Molekularverbindungen des o-Toluidinbromhydrats mit Benzol und Thiophen[2]). — Beim Erhitzen von o-Toluidinbromhydrat mit Allylbromid in Benzollösung scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus von der Zusammensetzung $7(C_7H_9N.HBr) + 2C_6H_6$. Da die Substanz durch alle Lösungsmittel zersetzt wird, so konnten Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund von Schmelzpunktsdepression nicht gemacht werden. Im Vacuum verliert sie das gesammte Benzol, ist dagegen an der Luft ziemlich beständig. Sie ist in Wasser leicht löslich, doch tritt alsbald Zersetzung ein. Von anderen Molekularverbindungen unterscheidet sie sich, abgesehen von ihrer complicirten Zusammensetzung, dadurch, dafs es hier *das Salz des Amins* ist, welches in Verbindung tritt, und dafs die Verbindung nur in Gegenwart von Alkylbromiden und nur bei höherer Temperatur entsteht; beim Einleiten von HBr in die Benzollösung des Amins bildet sich nur das Bromhydrat. Das Radical des Bromids ist nur auf die Geschwindigkeit der Reaction von Einflufs; bei Anwendung von Alkyl*chloriden* und *-jodiden* erfolgt die Bildung einer Molekularverbindung nicht. Zur Bildung einer solchen erweist sich nur das o-Toluidinbromhydrat, nicht die p- und m-Verbindung

[1]) Ber. 30, 2871—2882. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 87—90; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1028.

befähigt. Das o-Toluidinbromhydrat bildet ferner Molekularverbindungen mit *Thiophen*, $7C_7H_9N.HBr + 2C_4H_4S$, mit *Brombenzol*, $5C_7H_9N.HBr + C_6H_5Br$, und *Toluol*, $5C_7H_9N.HBr + C_7H_8$, die alle in stark lichtbrechenden Nadeln ausfallen. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin[1]). — Die Untersuchung betrifft die Umsetzung zwischen den Bromfettsäureestern und den Toluidinen. Der verzögernde Einfluſs des o-ständigen Methyls macht sich geltend. Namentlich tritt dieses hervor bei der Reaction zwischen Isovaleriansäureester und o-Toluidin. Um den bis jetzt nicht bekannten *α-o-Toluidoisovaleriansäureester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CO.OC_2H_5).CH(CH_3)_2$, zu erhalten, muſste längere Zeit stark (170 bis 180°) erhitzt werden. Er siedet bei 282 bis 284° und erstarrt zu Krystallen vom Schmelzp. 30°. Die freie *Toluidovaleriansäure* schmilzt bei 101° und zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung:



$$CH_3.C_6H_4.NH.\underset{CO_2H}{CH}.CH(CH_3)_2 = CO_2 + CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

Das entstandene *Isobutyltoluidin* siedet zwischen 230 bis 235°. — Aus m-Toluidin wurden folgende Verbindungen erhalten: *m-Toluidopropionsäureester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CO.OC_2H_5$ (Siedep. 271 bis 276°), und die analogen *Toluidobuttersäureester* (Siedep. 281 bis 285°), *Toluidoisobuttersäureester* (Siedep. 270 bis 273°) und *Toluidophenylessigsäureester*, welcher zu kleinen Krystallwarzen vom Schmelzp. 109° erstarrt. *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XVIII. Paratoluidin[2]). — Bei den Umsetzungen zwischen Bromfettsäureester und p-Toluidin verhält sich dieses dem Anilin sehr ähnlich. Als neue Verbindungen wurden erhalten: *α-p-Toluidoisovaleriansäureester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CO_2C_2H_5).CH(CH_3)_2$, welcher bei 295° siedet und bei der Verseifung die *Toluidoisovaleriansäure* vom Schmelzp. 110° giebt. *Toluidophenylessigsäureester*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Aether-Ligroin in silberglänzenden Nädelchen, die bei 85 bis 86° schmelzen. Mit Chloracetamid liefert p-Toluidin (bei 150°) das *p-Toliminodiessigsäureimid*:



$$CH_3.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}{>}NH,$$

welches aus Alkohol in Schüppchen vom Schmelzp. 195° krystallisirt. Setzt man zu dem Reactionsgemisch Natriumacetat und erwärmt auf 130°, so entsteht das einfache *p-Toluidoacetamid*,

---

[1]) Ber. 30, 2464—2468. — [2]) Daselbst, S. 2469—2473.

$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CONH_2$ (Schmelzp. 163°). Bei Einwirkung von p-Toluidin auf α-Brompropionsäureamid entstehen, wie bei Anwendung von Anilin, zwei Producte, bei niedriger Temperatur (80°) *α-Toluidopropionylamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CONH_2$, welches bei 146° schmilzt und bei höherer Temperatur (180°) *α-Toluidopropionsäure-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$, vom Schmelzp. 158°. Derselbe Körper wurde aus p-Toluidin und α-Chlorpropionsäure-p-toluid gewonnen. Weiter wurde noch dargestellt: *α-p-Toluidobuttersäureamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).CONH_2$ (Schmelzp. 138°), und *β-p-Toluidoisobuttersäureamid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH(CH_3).CONH_2$ (Schmelzp. 144°). *Ht.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. Nitrotoluidin im Vergleich mit den Nitro- und Chloranilinen[1]). — Aus den Nitrotoluidinen und α-Bromfettsäureestern wurden folgende Toluidinosäureester erhalten: *2-Nitro-p-toluidino-α-propionsäureester*, $(NO_2)(CH_3).C_6H_3.NH.CH(CH_3).COOC_2H_5$, orangegelbe Prismen vom Schmelzp. 64°. *5-Nitro-o-toluidino-α-propionsäureester*, gelbe Prismen, die bei 103 bis 104° schmelzen. *5-Nitro-o-toluidinophenylessigester* krystallisirt in dicken, gelben Nadeln vom Schmelzp. 118,3°. *3-Nitro-p-toluidino-α-propionsäureester* bildet schöne orangefarbene Prismen vom Schmelzp. 62°. *3-Nitro-p-toluidinophenylessigester* krystallisirt in gelbrothen Warzen und schmilzt bei 106°. Der hemmende Einfluſs der Nitro-, Chlor- und Methylgruppen bei verschiedenen Stellungen auf die Ankettung der Säurereste wird besprochen. *Ht.*

R. Walther. Ueber isomere Amidine[2]). — Bei der Einwirkung von freiem p-Toluidin auf Methenyldiphenylamidin wurde ein gemischtes Amidin in Form weiſser Nadeln vom Schmelzp. 120° erhalten nach der Gleichung: (I.) $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5 + CH_3.C_6H_4NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N:CH.NHC_6H_4.CH_3$. Die Wirkung des freien p-Toluidins beruht darauf, daſs es stärkere Basicität als Anilin besitzt. Unter dem Einfluſs von *salzsaurem Anilin* auf Methenyldi-p-tolylamidin beim Erhitzen in alkoholischer Lösung bildete sich ein *gemischtes Amidin* als salzsaures Salz in Gestalt weiſser Blättchen vom Schmelzp. 132°, während freies p-Toluidin in der Mutterlauge verblieb: (II.) $CH_3.C_6H_4N:CH.NHC_6H_4.CH_3 + C_6H_5NH_2.HCl = CH_3.C_6H_4.NH_2 + CH_3.C_6H_4N:CH.NHC_6H_5.HCl$. Das *Platinsalz* bildet gelbliche Blättchen mit grünlichem Schimmer. Das Amidin ist demnach stärker basisch als p-Toluidin.

---

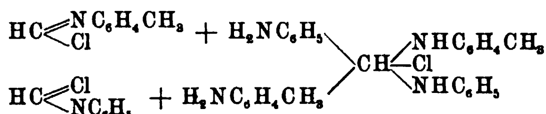
[1]) Ber. 30, 2769—2775. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 41—48.

Es bleibt vor der Hand unentschieden, welche von den beiden Formeln (I.) und (II.) jedem der isomeren Amidine zukommt. Um hierüber Entscheidung zu treffen, wurden die folgenden Versuche unternommen. Aus Formanilid und p-Toluidin unter der Einwirkung von PCl_3 mufste das Amidin $C_6H_5NH.CH:NC_6H_4CH_3$, aus Formotoluid und Anilin das Amidin $CH_3.C_6H_4NH.CH:NC_6H_5$ entstehen. Es zeigte sich aber, dafs die beiden entstehenden Amidine von den oben beschriebenen, die durch Verdrängung gewonnen waren, verschieden sind. Das aus Formotoluid und Anilin entstehende *Amidin* bildet seideglänzende, weiche, weifse Nadeln vom Schmelzp. 98°, sein Platinsalz bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 207°, das aus Formanilid und p-Toluidin entstehende *Amidin* stellt kleine, harte Prismen vom Schmelzp. 102° dar, sein Platinsalz, aus Eisessiglösung niedergeschlagen, bildet hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 218°. Die Verschiedenheit beider Körper wird aufserdem erwiesen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Petroläther, worin die Verbindung vom Schmelzp. 102° schwerer löslich ist. Von den vorliegenden vier isomeren Methenylphenyl-p-tolylamidinen werden sicher zwei structurverschieden sein, während die beiden anderen vielleicht als physikalisch- oder als stereochemisch isomer anzusprechen sind. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieses Punktes, auch betreffs der Möglichkeit, das eine Amidin in das andere überzuführen, sowie die Erforschung der zahlreichen mit den Methenylphenyl-p-tolylamidinen isomeren Körper verschiedener Structur wird demnächst Hr. Zwingenberger unternehmen. — Die oben beschriebenen, mit Hülfe von PCl_3 gewonnenen Methenylphenyltolylamidine bieten ein volles Analogon zu den von v. Pechmann [1]) erhaltenen Benzenylphenyltolylamidinen. Dieselben werden von v. Pechmann für identisch gehalten und zeigen eine Verschiedenheit in ihren Derivaten. Der Verfasser erlaubt sich auf Grund der von ihm nachgewiesenen Verschiedenheit seiner Methenylphenyltolylamidine den Rückschlufs, dafs auch die beiden Benzenylphenyltolylamidine v. Pechmann's trotz ihrer grofsen äufseren Aehnlichkeit und trotz des Zusammenfallens ihrer Schmelzpunkte verschiedene Körper oder Gemische isomerer Amidine vorstellen. *Hr.*

H. L. Wheeler. On the Non-existence of four Methenylphenylparatolylamidines [2]). — Walther (vgl. vorstehendes Ref.) beschreibt die Darstellung von vier isomeren Methenylphenyl-p-

[1]) Ber. 27, 1700; 28, 870, 2363. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 367—374.

tolylamidinen. Es existirt in Wirklichkeit nur eins. Das durch Erhitzen von Methenyldiphenylamidin mit Paratoluidin erhaltene, bei 120° schmelzende Product ist ein nur unreines Methenyldiphenylamidin, dessen Schmelzpunkt durch Krystallisation aus Ligroin auf 135 bis 136° gesteigert werden kann. Ebenso ist das durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Methenyldi-p-tolylamidin mit salzsaurem Anilin entstehende Product vom Schmelzp. 132° nur unreines Methenyldi-p-tolylamidin. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 140°. Beim Behandeln eines Gemisches von p-Formtoluid und Anilin mit Phosphortrichlorid, sowie eines Gemisches von Formanilid und p-Toluidin mit Phosphortrichlorid sollen zwei isomere Körper entstehen, von denen der eine bei 98°, der andere bei 102° schmilzt. Indessen wird beide Male dasselbe Methenyl-p-tolylamidin (Schmelzp. 104°) gebildet, das aus verdünnter Lösung in Prismen, bei schneller Ausscheidung in Nadeln krystallisirt. Die Löslichkeit der Nadeln und Prismen ist dieselbe. Die Bildung dieses Körpers nach beiden Methoden ist so zu erklären, dafs zunächst eine Addition und dann eine Abspaltung von Salzsäure stattfindet:



Ob bei der HCl-Abspaltung der Wasserstoff vom Anilin- oder Toluidinrest genommen wird, bleibt dahingestellt. *Bru.*

Das der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. patentirte Verfahren [1]) zur *Trennung der Dehydrothio-p-toluidin- von der Primulinsulfosäure* beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Ammoniumsalze der Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins und der Primulinbase. Das beim Verschmelzen des p-Toluidins mit Schwefel entstehende Basengemisch wird direct bei mäfsiger Temperatur sulfurirt und das Sulfurirungsproduct heifs in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das *Ammoniumsalz der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure* fast quantitativ aus, während das *Ammoniumsalz der Primulinsulfosäure* in Lösung bleibt und ausgesalzen werden mufs. *Wt.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXIV. Das Benzylamin [2]). — Die Reaction zwischen Benzylamin und Brom-

[1]) Patentbl. 18, 321; D. R.-P. Nr. 92011. — [2]) Ber. 30, 3169—3173.

fettsäureester findet in normaler Weise und mit guter Ausbeute statt. Neu beschriebene Verbindungen sind: *Benzylaminopropionsäureester*, $C_6H_5.CH_2.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, siedet zwischen 265 bis 275°, *Benzylaminobuttersäureester* bei 275 bis 285° und *Benzylaminoisovaleriansäureester* bei 274 bis 276°. Beim Destilliren der letztgenannten treten weifse Blättchen auf, die bei 102 bis 103° schmelzen und sich als *Benzylamincarbonat*, $(C_6H_5.CH_2.NH_2)_2H_2CO_3$, erwiesen. *Ht.*

A. Ladenburg und W. Herz. Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure [1]). — Giustiniani [2]) hat vor einigen Jahren beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Benzylamin zwei isomere Benzylimide der Aepfelsäure von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedenem Drehungsvermögen erhalten. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fanden die Verfasser, dafs das schwerer lösliche und schwächer drehende Imid bei der Reinigung durch Umkrystallisiren sein Drehungsvermögen vollständig verliert. Es entsteht also bei der genannten Reaction nur *ein* actives Benzylimid und aufserdem wegen der hohen Temperatur das Benzylimid der inactiven Aepfelsäure. Das active Imid schmilzt bei 102° und giebt bei der Zerlegung active Aepfelsäure; das inactive schmilzt bei 112° und liefert inactive Aepfelsäure. *O. H.*

C. Paal und H. Sprenger. Ueber p-Nitrobenzylbasen [3]). — Die Einwirkung des p-Nitrobenzylchlorids auf primäre, aliphatische Amine geht in concentrirter, alkoholischer Lösung glatt vor sich. Während beim Anilin und den höher molekularen aliphatischen Aminen als Hauptproduct die secundäre Base gebildet wird, macht sich die Bildung der tertiären Basen mit abnehmendem Molekulargewicht der Amine in immer höherem Grade bemerklich, bis beim Methylamin das tertiäre Bis-p-nitrobenzylmethylamin sogar als Hauptproduct erscheint. Die secundären aliphatischen p-Nitrobenzylamine bilden in freiem Zustande dickflüssige, gelbliche Oele und liefern beständige, gut krystallisirende Salze. Die tertiären Amine krystallisiren gut und zeigen nur ganz schwach basische Eigenschaften, da ihre Lösung in concentrirten Mineralsäuren durch Wasser unter Abscheidung des freien Amins zersetzt wird. Auf Grund ihrer verschiedenen Basicität ist die Trennung der secundären von den gleichzeitig auftretenden tertiären Basen ohne Schwierigkeit auszuführen. — *p-Nitrobenzylmethylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CH_3$, ist ein gelbliches, dickflüssiges, leicht lös-

[1]) Ber. 30, 1582—1584. — [2]) JB. f. 1892, S. 1777. — [3]) Ber. 30, 61—70.

liches Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$, bildet aus Alkohol lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 219°. — Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{10}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, kleine, bei 220° schmelzende, gelbrothe Täfelchen aus Alkohol. — Das in kaltem Alkohol nur wenig lösliche *Oxalat*, $C_8H_{10}N_2O_2.C_2H_2O_4$, ist leicht löslich in heifsem Wasser und bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 188°. — *Bis-p-Nitrobenzylmethylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.CH_3$, ist leicht in heifsem, mäfsig in kaltem Alkohol löslich und bildet gelbe, lange, bei 104° schmelzende Nadeln. — *p-Nitrobenzyläthylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$, ist ein gelbes, dickes Oel, mit organischen Mitteln, Ligroin ausgenommen, in jedem Verhältnifs mischbar. Sein *Hydrochlorid*, $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Spiefsen vom Schmelzp. 226°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, glänzende, rothgelbe Krystalle aus verdünntem Alkohol. Das *Oxalat*, $C_9H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 207° schmelzenden Tafeln. — *Bis-p-Nitrobenzyläthylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_2H_5$, bildet aus Aether grofse, durchsichtige, orangerothe, rhomboëderähnliche Krystalle, aus Alkohol gelbe Tafeln vom Schmelzp. 68°. — *p-Nitrobenzylpropylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_7$, schwer bewegliches, gelbes Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl$, ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 225°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, feine, gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Das *Oxalat*, $C_{10}H_{14}N_2O_2.C_2H_2O_4$, weifse, glänzende, bei 228° schmelzende Blättchen, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Wasser. — *Bis-p-nitrobenzylpropylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_7$, schwach bräunlichgelb gefärbte, tafelförmig geschichtete Nadeln vom Schmelzp. 77° aus verdünntem Alkohol. — *p-Nitrobenzyl-i-amylamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}$, ist ein dickliches, gelbes Oel. Das *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl$, krystallisirt aus Aetheralkohol in grofsen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 204°. *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{18}N_2O_2.HCl)_4PtCl_4$, orangefarbene, bei 206° schmelzende Tafeln aus verdünntem Alkohol. *Oxalat*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_2H_2O_4$, glänzende, weifse Blättchen, vom Schmelzp. 223° aus verdünntem Alkohol. *Pikrat*, $C_{12}H_{18}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, ist mäfsig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, bildet aus verdünntem Alkohol gelbe, verfilzte Nadeln, vom Schmelzp. 144°. *p-Amidobenzyl-i-amylamin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_5H_{11}$, wird aus der Nitroverbindung mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei einer Temperatur unter 30° erhalten. Es ist

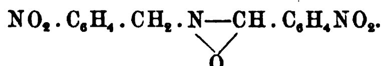
ein gelbes, stark basisches, leicht veränderliches Oel, welches sich bei Destillation im Vacuum zersetzt. Sein *Hydrochlorid* bildet gelb gefärbte, sehr leicht zersetzliche Flocken. — *Bis-p-nitrobenzyl-i-amylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_5H_{11}$, entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man auf p-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.) Amylamin (etwas mehr als 1 Mol.) in siedender alkoholischer Lösung einige Stunden einwirken läfst, bildet orangerothe, flache Nadeln, welche bei 57° schmelzen. Ist aufser in Ligroin in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. — *p-Nitrobenzylallylamin*, $NO.C_6H_4.CH_2.NH.C_3H_5$, ist ein gelbes Oel, dessen *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl$, aus Alkoholäther in weifsen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 226° krystallisirt. *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$, rothgelbe Prismen vom Schmelzp. 174° aus Alkohol. *Oxalat*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$, weifse, bei 224° schmelzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. *Pikrat*, $C_{10}H_{12}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, Schmelzp. 146°. Die durch Reduction erhaltene *Amidobase* ist ein leicht veränderliches, gelbes Oel, welches bei der Destillation Allylamin abspaltet. — *Bis-p-nitrobenzylallylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_3H_5$, krystallisirt in gelblichen, bei 46° schmelzenden Nadeln, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin löslich. — p-Nitrobenzylanilin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ [1]), orangefarbene Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 72°. — *Bis-p-nitrobenzylanilin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Eisessig in grünlichgelben, gerippten Tafeln vom Schmelzp. 169°. — *p-Amidobenzylanilin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ [2]), konnte durch Reduction der Nitrosoverbindung mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht rein erhalten werden, ebenso wenig durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure. Durch Reduction mit Aluminiumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung wurde ein Oel erhalten, das nach längerem Stehen geringe Mengen von Krystallen absetzte, die bei 49 bis 50° schmelzen und sich in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Mineralsäuren leicht lösten. Bei der Destillation im Vacuum zersetzt sich die Base. Ihr *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$, ist eine gelbe, körnige, amorphe Masse, wenig in heifsem Alkohol, leicht in Wasser löslich. *Hr.*

C. Paal u. H. Poller. Ueber die Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin [3]). — Auch bei Anwendung eines

---

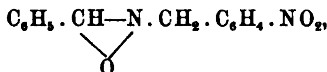
[1]) Strakosch, Ber. 6, 1056. — [2]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 87934; JB. f. 1896, S. 1131. — [3]) Ber. 30, 58—60.

gewissen Ueberschusses von Hydroxylamin entsteht bei dieser Reaction stets als Hauptproduct *β-Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2:N.OH$, welches aus verdünntem Alkohol in gerippten Krystallen vom Schmelzp. 124°, aus Eisessig in gelben, durchsichtigen Tafeln krystallisirt. Die Base ist in Wasser und Ligroin fast gar nicht, mäfsig in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich. Ihr *Hydrochlorid*, weifse, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, wird durch Wasser zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid wird die *Acetylverbindung*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2N.OC_2H_3O$, erhalten, welche aus Benzol-Ligroin farblose, gezähnte Krystalle bildet, wenig in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol löslich ist und bei 134° schmilzt. — Durch Reduction der Dinitroverbindung mittelst Zinkstaub und Salzsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur entsteht *Bis-o-amidobenzylhydroxylamin*, $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.OH$, welches aus Alkohol in schwach gefärbten, flachen Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt und in den gewöhnlichen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich ist. Die Base bildet mit Säuren beständige Salze. — Salpetrige Säure oxydirt das Bis-o-nitrobenzylhydroxylamin zu *o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim*:



Die Verbindung bildet aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 150°. *Hr.*

Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna. Ueber *β*-o-Nitrobenzylhydroxylamin [1]). — Unter Bezugnahme auf die Abhandlung von Paal und Poller [2]) theilen die Verfasser die nachfolgenden Beobachtungen mit. *β-o-Nitrobenzylisobenzaldoxim*:



wurde durch Nitrobenzyliren des Synbenzaldoxims dargestellt. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Durch zehn Minuten langes Kochen mit 20proc. Salzsäure, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wird der Körper glatt gespalten. Beim Erkalten krystallisirt das *Hydrochlorid* des *β-o-Nitrobenzylhydroxylamins*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OH.HCl$, in langen, fast farblosen, unscharf bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

---

[1]) Ber. 30, 517—518. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

Es ist in kalter Salzsäure schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, reducirt Fehling'sche Lösung. Die freie *Base* krystallisirt aus Benzol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, ist in heifsem Wasser nur sehr wenig löslich, schmilzt bei 70°, wird bei 140° dunkelblau und bräunt sich beim Aufbewahren. Bei Zusatz von Phenylisocyanat zu der Benzollösung der Base scheidet sich sofort *Phenyl-o-nitrobenzyloxyharnstoff*, $NO_2.C_6H_4CH_2.N(OH).CO.NHC_6H_5$, aus, welcher aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 141° krystallisirt. o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim wird durch Salzsäure viel schwerer gespalten. *Hr.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIX. Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen [1]). — Bei der Umsetzung mit Bromfettsäureester zu Xylidosäureester widersetzt sich das m-Xylidin, $CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$, der Kohlenstoff-Stickstoffverkettung in noch höherem Grade als o-Toluidin. Isolirt wurden folgende Ester: *Xylido-α-propionsäureester*, $(CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, welcher in grofsen Prismen vom Schmelzp. 42° krystallisirt. *Xylido-α-buttersäureester* ist flüssig und siedet bei 285 bis 290°. *o-Xylidophenylessigsäureester*, kleine Stäbchen, die bei 90,5° schmelzen. Mit Bromisovaleriansäureester fand die Umsetzung in so geringem Grade statt, dafs eine Isolirung des Productes sich nicht verlohnte. *Ht.*

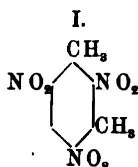
Wilhelm Vaubel. Ueber die Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine [2]). — Im Handelsxylidin, das aus α-Amino-o-xylol, β-Amino-o-xylol, α-Amino-m-xylol, β-Amino-m-xylol und Amino-p-xylol besteht, bilden die beiden vom m-Xylol sich ableitenden Basen den Hauptbestandtheil; häufig wird ein an α-Amino-m-xylol (asymmetrischem m-Xylidin) reiches Product verlangt. Die Bestimmung geschieht durch Fällen mit Essigsäure oder auch mit Salzsäure; letzteres Verfahren giebt meist unrichtige Resultate; ersteres ist ungenau, da sich neben dem essigsauren Salz der zu fällenden Base auch die Acetverbindung derselben und auch die Acetate und Acetylverbindungen der Isomeren theilweise ausscheiden. Unter diesen ist β-Amino-m-xylol kaum anwesend (da das Acetat löslicher ist) und es läfst sich durch Bromirung des ausgeschiedenen Acetates leicht das Vorhandensein der übrigen Isomeren nachweisen, da diese beim Bromiren vier Atome Brom verbrauchen, die vom m-Xylol sich ableitende Base aber nur zwei. Eine directe Titrirung der gemischten Xylidine mit Bromlauge ist wegen Oxydation zu Farbstoffen und entsprechendem Mehrverbrauch an

[1]) Ber. 30, 2476—2480. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 285—289.

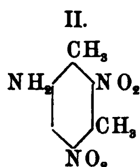
Bromlauge unthunlich. Hingegen giebt die Titration der abgeschiedenen Acetate mit Bromlauge Aufschlufs, ob reines asymmetrisches Metaxylidin vorliegt, da bei Anwesenheit der Isomeren mehr Brom verbraucht wird. Aus dem Mehrverbrauch läfst sich die Menge der Verunreinigung leicht berechnen. Man thut am besten, wenn beigemengte Acetverbindung in Frage kommt, die Salzmasse zu verseifen, wozu zehn Minuten langes Kochen mit Salzsäure genügt, und erst dann die Bromirungsprobe anzustellen. *Bl.*

A. Miolati und A. Lotti. Ueber Darstellung des benachbarten m-Xylidins[1]. — Um das benachbarte m-Xylidin rein und frei von isomeren Verbindungen zu erhalten, wird m-Xylol durch energisches Behandeln in das von Luhmann, Bussenius und Eisenstock erhaltene Trinitro-m-xylol (I.) übergeführt, welches durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung in ein Gemenge eines Monamins (II.) und eines Diamins (III.) verwandelt wird:

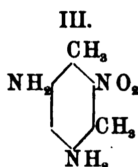
I.



II.



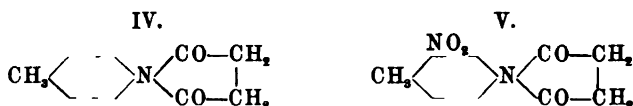
III.



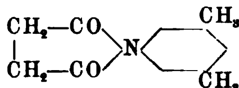
Das Monamin ist wenig löslich in verdünnter Salzsäure, das Diamin leicht löslich in demselben Mittel, so dafs durch fractionirte Lösung und Fällung die Trennung gelingt. Durch Behandeln mit Schwefelammonium im geschlossenen Rohre bei 100° kann das Monamin in das Diamin übergeführt werden. Letzteres wird sowohl durch nitrose Dämpfe in siedender alkoholischer Lösung, als auch durch Behandlung seines Sulfats mit Aethylnitrit und darauf folgendes Kochen in *Nitro-m-xylol*, ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, verwandelt, welches schwerer als Wasser ist. Durch Reduction mit Essigsäure und Eisen erhält man aus dem Nitro-m-xylol das *benachbarte m-Xylidin*, welches durch seinen Siedep. 210 bis 212° und den Schmelzpunkt seines Acetylderivates identificirt werden kann. — Bei Nitrirung des p-Tolylsuccinimids (IV.) durch rauchende Salpetersäure wurde eine in hell orangefarbenen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 137° erhalten, deren Constitution (V.) durch Spaltung mit Kalihydrat ermittelt wurde:

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 293.



Die Nitrogruppe war in o-Stellung zur CH_3-Gruppe getreten, während beim Nitriren von Acetyl- oder Benzoyl-p-toluidin Derivate der Base $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)[1.3.4]$ erhalten wurden. Dieses Resultat veranlafste den Versuch, das Succinimid



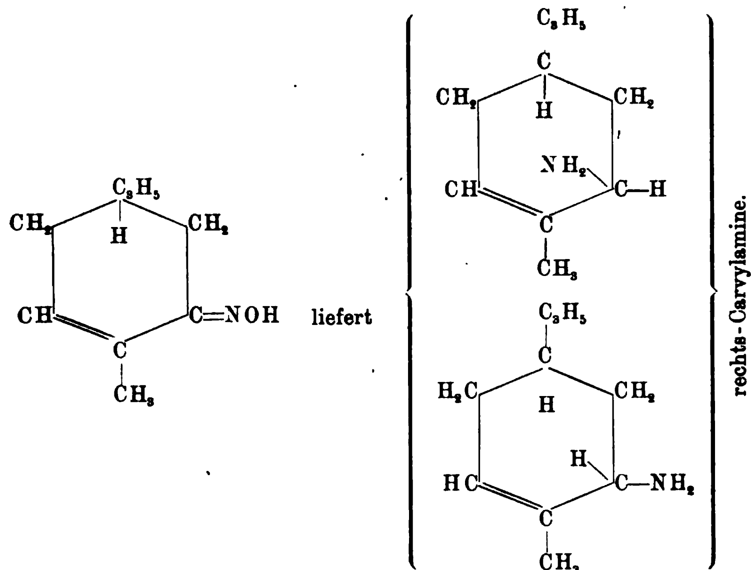
zu nitriren, um dadurch zu einem Nitroderivat des symmetrischen m-Xylidins und weiterhin zum benachbarten m-Xylidin zu gelangen. Es wurden zwei Nitroproducte erhalten, deren eines durch Spaltung ein bisher nicht bekanntes Nitroxylidin lieferte. *Hr.*

P. Cazeneuve u. Moreau. Sur quelques urées symétriques aromatiques nouvelles [1]. — In einer früheren Mittheilung [2]) wurde eine einfache Methode angegeben, nach welcher verschiedene symmetrische Harnstoffe dargestellt wurden. Diese Methode besteht in dem einstündigen Kochen von Guajacolcarbonat mit 3 Thln. einer aromatischen Base. — 1. *Dipseudocumylharnstoff*, $CO[\overset{5}{N}H . C_6H_2(\overset{1.2.4}{CH_3})_3]_2$, weifse Nadeln, unlöslich in Wasser, Benzol und kaltem Alkohol, ein wenig löslich in Aether und Chloroform, verflüchtigt sich bei 280°, ohne zu schmelzen. — 2. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{4}{N}H . C_6H_3(\overset{1.2}{CH_3})_2]_2$, erhalten aus α-Xylidin, $\overset{4}{N}H_2 . C_6H_3(\overset{1.2}{CH_3})_2$, krystallisirt aus dem siedenden Alkohol in Nadeln, löslich in Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, unlöslich in Wasser und Aether, schmilzt bei 234 bis 235°. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{3}{N}H . C_6H_3(\overset{1.2}{CH_3})_2]_2$ und $CO[\overset{4}{N}H . C_6H_3 . \overset{1.2}{CH_3}]_2$ (?), aus o-Xylidin, $\overset{3}{N}H_2 . C_6H_3 . (\overset{1.2}{CH_3})_2$, bei der Krystallisation aus dem siedenden Alkohol erhält man zwei Fractionen, die erste Fraction ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, sie ist unlöslich in Wasser und Aether, schmilzt bei 240 bis 241°; die zweite Fraction ist löslicher in Alkohol und ziemlich löslich in Aether, sie schmilzt bei 207 bis 209°. *Dixylylharnstoff*, $CO[\overset{2}{N}H . C_6H_3(\overset{1.4}{CH_3})]_2$, aus p-Xylidin, $\overset{2}{N}H_2 . H_3C_6(\overset{1.4}{CH_3})_2$, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Aether, sehr wenig löslich in Chloroform, mehr löslich in Nitrobenzol, bei

[1]) Compt. rend. **124**, 1102—1104. — [2]) Daselbst **122**, 1130.

285° verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen. — 3. *Di-p-anisylharnstoff*, $CO[\overset{4}{N}H . C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)]_2$, aus p-Anisidin, $\overset{4}{N}H_2 . C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)$, weifse Nadeln, wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, ziemlich löslich in Nitrobenzol, schmilzt bei 231 bis 232°. — Aus o-Anisidin wurde ebenfalls ein Harnstoff dargestellt, welcher bei 182 bis 183°, nicht aber bei 174°, wie es Mühlhäuser angiebt, schmilzt. Aus den Metaxylidinen und Naphtylaminen wurden ebenfalls symmetrische Harnstoffe dargestellt. — Cazeneuve und Moreau schliefsen aus ihrer Untersuchung, dafs die beste Methode zur Darstellung der symmetrischen Harnstoffe in der Einwirkung von primären Basen auf die Kohlensäureester der Phenole und namentlich auf das Guajacolcarbonat besteht. *Wr.*

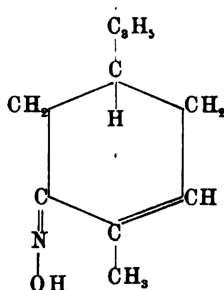
Heinrich Goldschmidt und Armin Fischer. Ueber die isomeren Carvylamine[1]). — Heinrich Goldschmidt und A. Fischer greifen auf die vor vier Jahren von Goldschmidt und Weifs gemachte Beobachtung zurück, dafs das Carvonoxim bei der Reduction zwei isomere Carvylamine ergiebt. Entgegen den Bemerkungen von Wallach und Heusler[2]) (sowie des Letzteren Buch „Die Terpene") konnte die Existenz von sechs isomeren Carvylaminen nachgewiesen werden. Das rechts-Carvoxim:



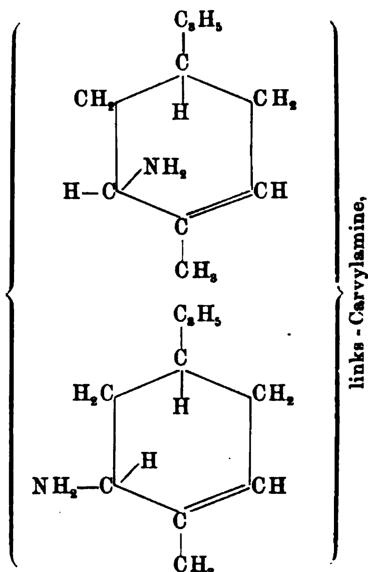
---

1) Ber. 30, 2069—2075. — 2) Ann. Chem. 275, 118.

Das links-Carvoxim:



liefert



da bei der Reduction ein neues asymmetrisches C-Atom erzeugt wird. Die einander entsprechenden Derivate der rechts- und links-Carvylamine vereinigen sich paarweise zu racemischen Formen. Bisher wurden die Benzoylderivate der sechs möglichen Körper isolirt. Benzoyl-α-rechts-carvylamin schmilzt bei 169°, ergiebt

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{p\,.\,d\,.\,l}, \quad [\alpha]_D = -\,91{,}9,$$

ist also *linksdrehend*. Der gleichfalls dargestellte α-rechts-Carvylharnstoff schmilzt bei 187°. Benzoyl-β-rechts-Carvylamin schmilzt bei 103°, ist leichter löslich als die α-Verbindung und wurde durch Benzoyliren des schwer löslichen Antheils von rechts-Carvylaminnitrat hergestellt. Die Verbindung dreht fast doppelt so stark nach rechts, als das isomere nach links. Die Trennung der isomeren links-Carvylamine erfolgte gleichfalls mittelst der Nitrate. Das Benzoyl-α-links-carvylamin schmilzt bei 169°, $[\alpha]_D = 92{,}6$. Das Benzoyl-α-links-carvylamin dreht also so viel nach rechts, als das rechts-Isomere nach links. Das Benzoyl-β-links-carvylamin, Schmelzp. 103°, dreht ungefähr doppelt so stark nach links, also etwa eben so viel als das β-rechts-Isomere nach rechts. Durch Zusammenkrystallisiren zweier entgegengesetzt drehender Isomeren wird das entsprechende racemische Carvylamin erhalten.

Racemisches Benzoyl-α-carvylamin schmilzt bei 141°, racemisches Benzoyl-β-carvylamin bei 140° und ist leichter löslich als die α-Verbindung. Das Gemenge beider schmilzt bei 132°. Eine Verbindung von α-rechts- und β-links-Isomeren konnte bisher nicht aufgefunden werden. *Mg.*

P. Schwarz[1]) berichtete über ein neues, von ihm *Cosaprin* benanntes Antipyreticum. Dasselbe ist die *Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums*, deren Darstellung schon von Nietzki und Benckiser[2]) versucht worden ist. Schwarz fand, dafs die Acetylirung des sulfanilsauren Natriums schon mit hochprocentiger Essigsäure gelingt und hat sich die Reindarstellung dieser Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums, welche unter dem Namen *Cosaprin* als Antipyreticum Verwendung finden soll, patentiren lassen. In reinem Zustande stellt die *Acetylverbindung des sulfanilsauren Natriums*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -SO_3Na]$, eine weifse Masse von kleinkrystallinischem Gefüge dar, welche in Wasser äufserst leicht, in Alkohol schwieriger, in Aether so gut wie nicht löslich ist. Sie scheidet erst bei anhaltendem Kochen mit Säuren nach dem Erkalten Sulfanilsäure ab, unter Entwickelung von Essigsäure; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich Essigäther. *Wt.*

Das F. Hoffmann-La Roche u. Co. in Basel[3]) patentirte *Verfahren zur Darstellung von acetsulfanilsaurem Natrium in reinem Zustande* beruht darauf, dafs das bei der Acetylirung des sulfanilsauren Natriums mit Eisessig nach der Gleichung $C_6H_4(-NH_2, -SO_3Na) + CH_3COOH = C_6H_4(-NHCOCH_3, -SO_3Na) + H_2O$ sich bildende *acetsulfanilsaure Natrium* durch anfängliches Behandeln mit wenig heifsem Wasser von den geringen Mengen ihm anhaftender Sulfanilsäure und essigsaurem Natrium befreit wird. Die freie Sulfanilsäure bleibt dabei ungelöst und aus der erkalteten, wässerigen Lösung wird das acetsulfanilsaure Natrium mit 98- bis 99proc. Alkohol gefällt. Statt mit Alkohol kann die Fällung auch mit Alkohol unter Zusatz von Aether vorgenommen werden, nur mufs dann das essigsaure Natrium dem Reactionsproducte vor dem Lösen in Wasser durch Kochen mit Weingeist entzogen werden. Das reine acetsulfanilsaure Natrium stellt eine weifse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche, mikrokrystallinische, hygroskopische Masse dar. Es soll als Antipyreticum Verwendung finden und hat dem Antifebrin

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 95. — [2]) JB. f. 1884, S. 1328; Ber. 17, 707. — [3]) Patentbl. 18, 459; D. R.-P. Nr. 92796.

gegenüber den Vortheil, dafs es wasserlöslich ist und daher viel rascher wirkt. *Wt.*

C. Paal u. Leop. Lowitsch[1]) berichteten im Anschlufs an die Untersuchungen von C. Paal und F. Kretschmer[2]), sowie an die von C. Paal und H. Jaenicke[3]) über die *Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure.* Sie erhielten *amidosulfosaures Benzylamin*, $NH_2SO_3H . NH_2C_7H_7$, durch Erwärmen der in Alkohol suspendirten Amidosulfosäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylamin in weifsen, atlasglänzenden, bei 121° schmelzenden, in Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht löslichen Blättern. Beim halbstündigen Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Benzylamin im geschlossenen Rohre auf 200° verwandelt sich das Salz in das schöne, lange, zu Drusen vereinigte, bei 179° schmelzende, Prismen bildende *benzylsulfaminsaure Benzylamin*, $C_6H_5CH_2NHSO_3H . NH_2C_7H_7$, welches in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich ist, als das amidosulfosaure Benzylamin. Beim Behandeln in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum geht es in *benzylsulfaminsaures Baryum*, $(C_7H_7NHSO_3)_2Ba$, über, welches in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Die freie *Benzylsulfaminsäure*, $C_6H_5CH_2NHSO_3H$, wird durch Zersetzen des benzylsulfaminsauren Benzylamins mit Salzsäure und Krystallisiren aus Aether-Alkohol in schönen, weifsen, bei 194° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht löslichen Nadeln gewonnen. Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird sie in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten. Das *Silbersalz*, $C_7H_8NSO_3Ag$, durch Fällen der Säure in wässeriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, bildet wenig lichtbeständige, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3K)$, wird durch Eintragen von Kaliumnitrit in stark abgekühlte, in wenig Wasser suspendirte Benzylsulfaminsäure in kleinen, derben, weifsen Krystallen erhalten, welche in völlig trockenem Zustande bei der geringsten Erschütterung explodiren, in feuchtem oder lufttrockenem Zustande sich langsam zersetzen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind. Das analog dem Kaliumsalz dargestellte *benzolsulfnitrosaminsulfosaure Natrium*, $C_7H_7N(NO, -SO_3Na)$, bildet weifse, glitzernde, nach einiger Zeit sich gelblich färbende, in Wasser noch leichter, als wie das Kaliumsalz, lösliche

---

[1]) Ber. 30, 869. — [2]) Ber. 27, 1241. — [3]) Ber. 28, 3160.

Kryställchen. Mit den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle geben die benzolsulfnitrosaminsauren Alkalisalze keine Fällungen, beim Erwärmen in wässeriger Lösung zerfallen sie in Benzylalkohol, Kalium-(Natrium-)bisulfat und Stickstoff. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf benzylsulfnitrosaminsaures Kalium unter Bildung von Benzyljodid, Stickstoff und Kaliumbisulfat, Aethylalkohol unter Bildung von Benzyläther, Stickstoff und Kaliumbisulfat ein. Aus dem Kaliumsalz die freie Benzylsulfonitrosaminsäure selbst zu erhalten, gelang nicht. *Benzylsulfnitrosaminsaures i-Amylamin*, $C_7H_7N(NO, -SO_3H.NH_2C_5H_{11})$, durch Umsetzung von benzylsulfnitrosaminsaurem Natrium mit salzsaurem Amylamin in möglichst concentrirter, wässeriger Lösung bei 0° dargestellt, fällt in schönen, weifsen, im ganz trockenen Zustande bei Zimmertemperatur spontan verpuffenden Blättern aus. Das analog gewonnene *benzylsulfnitrosaminsaure Anilin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3H.NH_2C_6H_5)$, scheidet sich in weifsen, im lufttrockenen Zustande bei der geringsten Berührung explodirenden Nadeln ab. *Benzylsulfnitrosaminsaures Phenylhydrazin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3H.NH_2NHC_6H_5)$, krystallisirt in schönen, weifsen, flachen, explosiven, in kaltem Wasser nur mäfsig löslichen Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures Toluidin*, $C_7H_7N[-NO, -SO_3H.NH_2C_6H_4(CH_3)]$, bildet weifse, schon im feuchten Zustande explodirende Nadeln. *Benzylsulfnitrosaminsaures α-Naphtylamin*, $C_7H_7N(-NO, -SO_3N.NH_2C_{10}H_7)$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen von salzsaurem α-Naphtylamin und benzylsulfnitrosaminsaurem Alkali in schwach röthlich gefärbten, in Wasser und Alkohol schwer löslichen, im trockenen Zustande beim Erwärmen oder Berühren explodirenden Blättchen aus. Hierbei und ebenso beim Erwärmen mit Alkohol verwandelt es sich in einen Azofarbstoff, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung eines Benzylazo-α-benzylnaphtylamins besitzt. Das *Chlorhydrat* desselben, $C_6H_5CH_2N_2C_{10}H_6NHC_7H_7.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelblauen, nicht ganz scharf bei 224° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. Wird dasselbe, in Wasser suspendirt, mit verdünnten Säuren versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase in rothen Flocken aus, welche aus Aether in leuchtend rothen Nadeln krystallisiren und sich in Berührung mit Säuren in blaue Salze verwandeln. Schliefslich wurde noch *Benzylnitrosacetamid*, $C_6H_5CH_2N(-NO, -COCH_3)$, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine concentrirte essigsaure Benzylacetamidlösung als gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Oel und in gleicher Weise aus dem bei 238° siedenden

i-Amylacetamid das *i-Amylnitrosacetamid*, $C_5H_{11}N(-NO, -COCH_3)$, als gelbes Oel erhalten. *Wt.*

C. Paal u. S. Deybeck[1]) stellten *Derivate der p-Tolylsulfnitrosaminsäure* dar. Sie fanden, dafs die schon von C. Paal und H. Jaenicke[2]) dargestellte *p-Tolylsulfaminsäure*, $CH_3C_6H_4NHSO_3H$, schon beim Lösen in Methyl- resp. Aethylalkohol theilweise gespalten wird. Das *Silbersalz*, $CH_3C_6H_4NHSO_3Ag$, durch Fällen der Säure in wässeriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, krystallisirt in schwach grau gefärbten, in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslichen Schuppen. Ebenso wie die Benzylsulfaminsäure verwandelt sich auch die p-Tolylsulfaminsäure beim Behandeln mit Kaliumnitrit in *p-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3K)$, welches weifse, derbe, im trockenen Zustande beim Erwärmen oder in Berührung mit concentrirten Mineralsäuren verpuffende, in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche, sich sehr rasch zersetzende Kryställchen bildet. Durch Behandeln mit salzsaurem Anilin wird es in das weifse, glänzende, sich nach kurzer Zeit zersetzende Blättchen darstellende *p-tolylsulfnitrosaminsaure Anilin*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3H . NH_2C_6H_5)$, übergeführt. Durch Wasser, Aethylalkohol bezw. Jodwasserstoffsäure wird es in p-Kresol, bezw. p-Kresyläthyläther, bezw. Jodtoluol, Stickstoff und Kaliumbisulfat zersetzt. β-Naphtol bildet mit dem Nitrososalz *p-Kresyl-β-naphtyläther*, $CH_3C_6H_4OC_{10}H_7$, welcher aus verdünntem Alkohol in schönen, rothen, bei 135° schmelzenden, in kaltem Alkohol mäfsig, in Benzol leichter löslichen Nadeln krystallisirt. Mit salzsaurem α-Naphtylamin vereinigt sich das Nitrososalz zu dem *salzsauren p-Toluolazo-α-naphtylamin*, $CH_3C_6H_4N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2$, welches aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol in sehr kleinen, schwarzblauen, bei 162 bis 164° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Aus dem Chlorhydrat wird mit verdünnter Natronlauge der Azofarbstoff als rothflockiger Niederschlag gefällt. Durch Eintragen in eine auf — 15° abgekühlte Mischung von 16 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. farbloser, concentrirter Salpetersäure und Eingiefsen der Lösung in das 15- bis 20fache Volumen einer ebenfalls auf — 15° abgekühlten Mischung von 2 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. Aether wird das p-tolylsulfnitrosaminsaure Kalium in *p-tolylsulfnitraminsaures Kalium*, $CH_3C_6H_4N(-NO_2, -SO_3K)$, übergeführt, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche, weifse, glänzende, am Licht sich oberflächlich

[1]) Ber. 30, 880. — [2]) Ber. 28. 3160.

gelb färbende, beim Erhitzen unter Ausstofsung weifser Dämpfe verkohlende Flitter darstellt. Versuche, durch Nitrirung der p-Tolylsulfaminsäure oder ihres Ammoniumsalzes zur p-Tolylsulfnitraminsäure zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Das analog dem Kaliumsalz dargestellte *p-tolylsulfnitrosaminsaure Natrium*, $CH_3C_6H_4N(-NO, -SO_3Na)$, ist in Wasser noch leichter löslich wie das Kaliumsalz und auch in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es bildet kleine, weifse, würfelförmige Krystalle. Durch Baryum- und Silbersalze wird es, ebenso wie das Kaliumsalz, in wässeriger Lösung nicht gefällt. Wendet man zur Darstellung der sulfnitrosaminsauren Salze keine ganz reine Tolylsulfaminsäure an und sorgt nicht für hinreichende Kühlung, so erhält man stets als Nebenproduct *Diazoamido-p-toluol*, $C_{14}H_{15}N_3$, in gelben, bei 121° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. *Wt.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Darstellung eines haltbaren und leicht diazotirbaren Salzes des α-Naphtylamins. Franz. Pat. Nr. 263336 [1]). — An Stelle des manche Uebelstände zeigenden Chlorhydrats wird das trockene und staubfein gemahlene Sulfat des α-Naphtylamins in den Handel gebracht und besonders zur Erzeugung des Bordeaux auf der Faser empfohlen. *Sd.*

P. Friedlaender u. K. Lagodzinski. Beiträge zur Kenntnifs des Dimethyl-α-naphtylamins [2]). — Durch Verschmelzen der schwer löslichen Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure mit Aetzkali wurde das *α_1-α_2-Dimethyloxynaphtylamin (Dimethyl-α-amidonaphtol)* gewonnen, welches lange, durchsichtige Prismen bildet und in Wasser wenig, in verdünntem Alkohol leicht und in Aether schwer löslich ist. Es schmilzt bei 113° und bräunt sich etwas an der Luft; das salzsaure und das schwefelsaure Salz bilden weifse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. In Alkalien löst sich das Dimethyl-α-amidonaphtol ebenfalls und liefert dann mit Diazobenzolchlorid einen *orangerothen Farbstoff*. Durch Chromsäure wird es kirschroth gefärbt. Mit Platinchlorid liefert das Dimethyl-α-amidonaphtol eine Doppelverbindung, welche 2 Mol. Krystallwasser enthält. Jodwasserstoff wirkt auf das Dimethyl-α-amidonaphtol bei 150° nicht ein; bei 180° entstehen schwarze Schmieren. Salpetrige Säure liefert α-Naphtochinon; 1-4-Amidodimethylnaphtylamin giebt mit derselben Säure ebenfalls α-Naphtochinon.

[1]) Chemikerzeit. 21, 671. — [2]) Mitth. des k. k. Techn. Gew.-Museums 7, 125—132; Chem. Soc. Ind. J. 16, 793.

Dimethyl-α-naphtylamin liefert, mit Formaldehyd condensirt, das *Tetramethyldiamido-α-dinaphtylmethan*, welches, aus Benzol umkrystallisirt, weifse, flache Prismen vom Schmelzp. 173 bis 174° (uncorr.) bildet, die sich in absolutem Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht lösen. Die Substanz wird auch von Säuren gelöst; mit Diazosalzen combinirt sie sich jedoch nicht. — *1-5-Amidonaphtol* wurde durch Verschmelzen der α_1-α_3-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzkali erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fast weifsen Nadeln, welche bei 193° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Dieses Amidonaphtol giebt kein Platindoppelsalz und mit Zinnchlorür keine Fällung. Mit α_1-α_2-Diazonaphtalinsulfosäure liefert es in schwach alkalischer Lösung einen blauen, unlöslichen, durch Säuren roth werdenden *Azofarbstoff*. Eisenchlorid erzeugt mit α_1-α_3-Amidonaphtol eine schmutziggrüne, Chromsäure eine kirschrothe Färbung. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Amidonaphtols lösen sich nicht unerheblich in Wasser auf. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure. D. R.-P. Nr. 90849 [1]). — Die β_1-Naphtylamin-α_1-α_3-β_4-trisulfosäure des D. R.-P. Nr. 80878 [2]) lagert sich beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt glatt in die *β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfosäure* um, welche auch im D. R.-P. Nr. 81762 [3]) beschrieben ist. Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht eine neue werthvolle *Amidonaphtoldisulfosäure.* *Sd.*

Levinstein, Limited, in Manchester. Darstellung einer neuen Naphtylendiaminsulfosäure und von Farbstoffen daraus. Franz. Pat. Nr. 256862 [4]). — Reducirt man den Farbstoff aus diazotirtem Anilin und 1-Naphtylamin-2-sulfosäure mit Eisenspänen und Essigsäure, so erhält man die neue *1-4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure.* Dieselbe bildet schwach röthlich gefärbte Nädelchen, die in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in heifsem Wasser dagegen leicht löslich sind. Die neue Säure oxydirt sich an der Luft oder in alkalischer Lösung leicht zu einer gelben, krystallisirenden Verbindung, deren wässerige Lösung prächtige, dem Fluoresceïn ähnliche Fluorescenz zeigt. Durch Diazotiren und Combiniren mit Azofarbstoffcomponenten erhält man *Azofarbstoffe* aus der neuen Säure. Dieselbe soll übrigens auch zur Herstellung von Safraninen, Indulinen und ähnlichen Farbstoffen dienen. *Sd.*

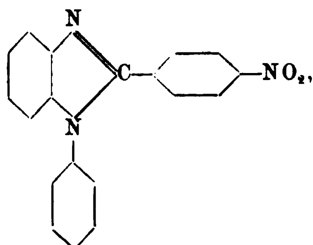
---

[1]) Patentbl. 18, 152. — [2]) Daselbst 16, 441. — [3]) Daselbst, S. 661. — [4]) Chemikerzeit. 21, 699, 700.

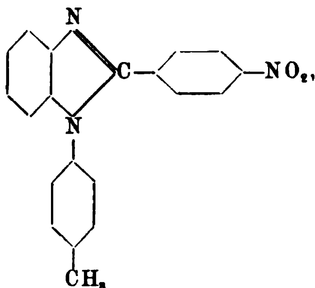
George Young and Ernest Clark. Naphtylcarbamides [1]). — *α-Naphtylcarbamid* und *β-Naphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH_2, werden bequem und in guter Ausbeute erhalten, wenn Kaliumcyanatlösung langsam zu einer wässerigen Lösung des entsprechenden Naphtylaminhydrochlorats gesetzt wird. Die Producte stimmen in ihren Eigenschaften mit denen von Schiff [2]), Pagliani [3]) und Cosiner [4]) auf anderen Wegen erhaltenen Producten überein. Beide liefern beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Dinaphtylcarbamid, so dafs bei raschem Erhitzen im Capillarrohre beide Verbindungen bei 213 bis 214° schmelzen, bei weiterem Erhitzen wieder fest werden und erst bei 284 bis 286°, resp. bei 287° nochmals schmelzen. Bei langsamem Erhitzen tritt die Umwandlung in Dinaphtylverbindung schon unterhalb 213° ein, so dafs dann das erste Schmelzen nicht beobachtet wird. *α-Dinaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–C_6H_5, wird durch Erhitzen der Mononaphtylverbindung über den Schmelzpunkt unter lebhafter Ammoniakentwickelung gewonnen. Der Rückstand wird mit Sodalösung gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisirt, wobei weifse, an der Luft sich färbende Nadeln vom Schmelzp. 284 bis 286° erhalten werden. Früher wurde 270° angegeben. — *α-Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–CO–NH_2, mit Acetylchlorid gewonnen, schmilzt bei 214 bis 215°. — *α-Benzoylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH-CO–NH–CO–C_6H_5, schmilzt bei 243 bis 243,5°, sintert aber schon bei 237°. — Der Schmelzpunkt des *β-Dinaphtylcarbamids* wurde zu 289 bis 290° gefunden [Huhn [5]) 293°, Eckstrand 286°]. — *β-Acetylnaphtylcarbamid*, $C_{10}H_7$–NH–CO–NH–CO–CH_3, schmilzt bei 202 bis 202,5°, das entsprechende *Benzoylderivat* bei 219 bis 220°. Die genannten Acetylderivate sind in heifsem Alkohol und Benzol leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Die Benzoylderivate lösen sich auch in kochendem Alkohol mäfsig leicht. — Verfasser haben die Löslichkeit des gewöhnlich als „leicht löslich“ beschriebenen *α-Naphtylaminhydrochlorats* bei 20° bestimmt und fanden in 100 ccm Lösung 3,7670 g Salz. *Tf.*

F. Muttelet. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf monosubstituirte Orthodiamine [6]). — Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf o-Amidodiphenylamin, o-Amidophenyl-p-tolylamin, p-Nitro-o-amidodiphenylamin, p-Nitro-o-amidophenyl-p-tolylamin stellte Muttelet folgende nitrirte Amidine dar:

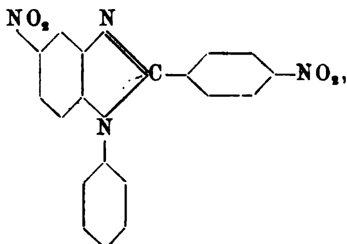
[1]) Chem. Soc. J. 71, 1200—1204. — [2]) Ann. Chem. 151, 9. — [3]) JB. f. 1879, S. 348. — [4]) JB. f. 1881, S. 477. — [5]) JB. f. 1886, S. 554. — [6]) Compt. rend. 125, 107—109.



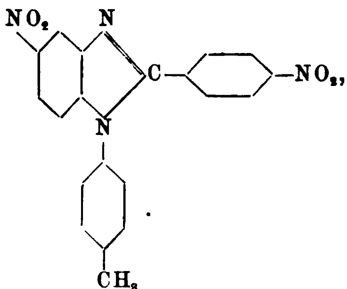
gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 174°;



glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176°;



lamellenförmige Krystalle vom Schmelzp. 195 bis 205° (+ C_6H_6);



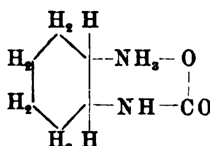
glänzende, gelbe Schuppen, Schmelzp. 250°. *Mg.*

A. Einhorn und Benj. S. Bull. Ueber das Hexahydro-

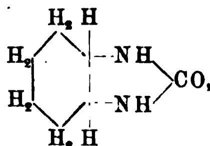
o-phenylendiamin und seine Derivate [1]). — Durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf Hexahydroanthranilsäureamid wird ein Zwischenproduct, $C_7H_{12}N_2O$, in guter Ausbeute erhalten. Das rohe Amid (5,8 g) wird mit Bromlauge (durch Eintragen von 6,5 g Brom in 78,4 g auf — 10° abgekühlte 23 proc. Kalilauge gewonnen) unter beständigem Umschütteln gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 45° erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Zwischenproduct scheidet sich aus Essigäther in weifsen, glimmerartigen Blättchen, aus Wasser in federartig gruppirten Nadeln ab, die bei 231 bis 232° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Verbindung ist in Alkohol, Chloroform, Essigäther und Wasser besonders in der Wärme löslich, in Ligroin, Benzol und Aether dagegen unlöslich. Von nicht zu sehr verdünnten Mineralsäuren wird sie in der Kälte aufgelöst und auf Zusatz von Alkalilauge wieder unverändert gefällt. Sie reducirt in der Siedehitze Fehling'sche Lösung. Eine *Nitrosoverbindung*, $C_7H_{11}N_2O.NO$, bildet sich als feines, gelbes Krystallpulver bei Zusatz von Nitrit zur Lösung des Zwischenproductes in verdünnter Schwefelsäure. Dieselbe verpufft bei 65° und giebt die Liebermann'sche Reaction. Beim Benzoyliren des Zwischenproductes in Pyridinlösung entsteht eine *Benzoylverbindung*, $C_7H_{11}N_2O.COC_6H_5$, welche aus Aceton-Ligroin in kleinen, verfilzten, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird das Zwischenproduct, $C_7H_{12}N_2O$, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so findet schon bei 40 bis 50° lebhafte Kohlensäureentwickelung statt und beim Eindunsten der sauren Flüssigkeit hinterbleibt das *Dihydrochlorid* des *Hexahydro-o-phenylendiamins*, welches sich aus verdünntem Weingeist auf Zusatz von Essigäther in weifsen, feinkörnigen Kryställchen abscheidet, die noch nicht bei 280° schmelzen und kaum in absolutem Alkohol löslich sind. Durch Alkalien wird das Zwischenproduct erst bei länger andauerndem Kochen in Kohlensäure und Diamin gespalten. Das freie *Hexahydro-o-phenylendiamin* wird durch Sättigung der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Stangenkali und Ausziehen mit Aether gewonnen. Die Base stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die unter 720 mm Druck bei 183 bis 185° farblos destillirt, ammoniakalisch riecht, aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt. In Kältemischung gesteht sie zu einer weifsen Krystallmasse. Das *Dihydrobromid* der Base entsteht beim Eindunsten derselben mit überschüssiger Bromwasserstoff-

[1]) Ann. Chem. 295, 209—222.

säure. Wird dasselbe mit einem Ueberschufs von Diamin erwärmt, so entsteht das *Monohydrobromid*, das aus Alkohol in Täfelchen krystallisirt und bei 209 bis 214° schmilzt. Das *Platindoppelsalz*, $C_6H_{16}N_2 . PtCl_6$, bildet aus Alkohol blafsgelbe, strahlenförmig angeordnete, haarfeine Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das *Pikrat* krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, gelben Nadeln, die sich zwischen 210 und 250° allmählich schwarz färben. Beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung des Hexahydro-o-phenylendiamins fällt das *Carbamat*:

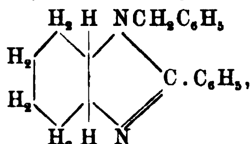


als weifses Pulver aus, das bei 170 bis 178° sublimirt. Die Verbindung läfst sich nicht umkrystallisiren, sondern zersetzt sich beim Auflösen in Wasser oder Alkohol. Die *Diacetylverbindung* des Diamins entsteht beim Kochen des Zwischenproductes $C_7H_{12}N_2O$ mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen des salzsauren Diaminsalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol-Essigäther in weifsen Nadeln, die bei 260 bis 261° schmelzen und unzersetzt sublimiren, ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Die *Dibenzoylverbindung* krystallisirt aus Eisessig in Nadeln und schmilzt noch nicht bei 280°. Die *Dibenzolsulfonverbindung*, $C_{18}H_{22}S_2O_4$, wird durch Schütteln der mit Natronlauge versetzten, wässerigen Lösung des Diamins mit Benzolsulfochlorid dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Eisessig in verfilzten Nadeln, die bei 155° schmelzen und in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Natronlauge löslich sind. — *Hexahydro-o-phenylenharnstoff*:

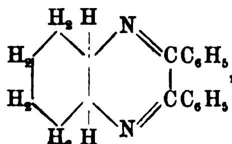


fällt als weifser Niederschlag beim Einleiten von Phosgen in eine abgekühlte Lösung des Diamins in überschüssiger Natronlauge. Er krystallisirt aus Essigäther in anscheinend quadratischen Tafeln oder Prismen, schmilzt bei 230 bis 231° und sublimirt unzersetzt, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löslich, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme und zerfällt beim Eindunsten

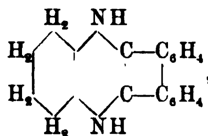
mit Salzsäure in Kohlensäure und Hexahydro-o-phenylendiamin. Dieser Körper ist isomer mit dem oben erwähnten Zwischenproduct $C_7H_{12}N_2O$, unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine verschiedene Löslichkeit in Essigäther (0,8 Thle. in 100 Thln. Essigäther bei 15°, während vom Zwischenproduct nur 0,39 Thle. aufgenommen werden), auch ist der Harnstoff nicht befähigt, in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung zu liefern. — *μ-Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol*:



bildet sich, wenn das Diamin in Soda gelöst und die zwei Molekeln entsprechende Menge Benzaldehyd hinzugefügt wird. Es scheidet sich aus Weingeist in kurzen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 132,5° ab und ist leicht löslich in Säuren. — *B-Hexahydro-α-β-diphenylchinoxalin*:



entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Diamin und Benzil in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus Weingeist in strahlenförmig angeordneten, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 167 bis 169° und sublimirt ohne Zersetzung. Aus der Lösung der Substanz in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser Benzil ab. Beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Verbindung fällt ein gelbes Salz aus, vermuthlich das Dihydrochlorid, welches beim Waschen mit Aether scharlachroth wird, indem sich das Monohydrochlorid bildet. Dieses ist im Exsiccator beständig, zerfällt jedoch in feuchter Luft und beim Benetzen mit Wasser in Benzil und salzsaures Diamin. Bei Einwirkung von Benzoin auf das Diamin entsteht nicht das am Stickstoffkern dihydrirte Derivat, sondern es wird unter Wasserstoffaustritt die oben beschriebene Verbindung gebildet. — *B-Tetrahydro-α-β-phenanthro-n-dihydrochinoxalin*:



entsteht beim Kochen von Diamin und Phenanthrenchinon in molekularen Mengen und krystallisirt aus Methylalkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 145,5°. Beim Behandeln der Verbindung in Pyridinlösung mit Acetylchlorid in grofsem Ueberschufs unter starker Abkühlung gelingt es, eine *Monacetylverbindung* des Körpers zu erhalten, welche aus Essigäther in weifsen Krystallwärzchen sich ausscheidet, bei 140° roth wird und bei 163 bis 165° schmilzt. Die ursprüngliche Verbindung spaltet mit grofser Leichtigkeit 2 At. Wasserstoff ab beim Erhitzen für sich, oder besser mit Eisessig. Kocht man ganz kurze Zeit über freier Flamme und verdünnt alsdann mit Wasser, so scheiden sich blafsgelbe Nadeln des *Tetrahydrophenanthrochinoxalins* ab, welche bei 202 bis 204° schmelzen. Die Verbindung ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure unlöslich. *Hr.*

Ludwig Paul. Darstellung von p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol[1]). — Die Reduction des salzsauren Amidoazobenzols erfolgt mittelst Zinkstaubes in einem eigens beschriebenen Apparate. Die wässerige Lösung des durch Dampf vom entstandenen Anilin befreiten Phenylendiamins wird unter vermindertem Druck eingedampft und die Rohbase in einem Extractionsapparat mittelst Benzols gereinigt. Auch dieser Apparat ist in der Arbeit beschrieben. Man erhält die Base in schwach röthlich gefärbten Krystallen von annähernd richtigem Schmelzpunkt. Zur Darstellung von Phenylenblau werden in einem eisernen Rührkessel 100 g p-Phenylendiaminbase und 35 g salzsaures Phenylendiamin bei 150° geschmolzen und in die geschmolzene Masse langsam 36 g α-Nitronaphtalin eingetragen. Die Temperatur darf dabei nicht über 170° steigen; danach ist etwa drei Stunden lang auf 180 bis 190° zu erhitzen. Die Schmelze, deren Gewicht 150 g beträgt, wird gepulvert und in 4 Liter Wasser, welche 200 g Salzsäure von 20° Bé. enthalten, gelöst. Durch Zusatz von 5 Liter Kochsalzlösung wird das gebildete Phenylenblau gefällt, dessen Menge im trockenen Zustande 150 g beträgt. Der Farbstoff kommt dem des Handels völlig gleich, woraus sich die Brauchbarkeit der rohen p-Phenylendiaminbase für diesen Zweck ergiebt. *Hr.*

Carl Bülow und Eugen Mann. Ueber das o-Nitro-p-phenylendiamin[2]). — Die von Bülow[3]) schon früher beobachtete

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 149—152. — [2]) Ber. 30, 977—988. — [3]) JB. f. 1896, S. 1904.

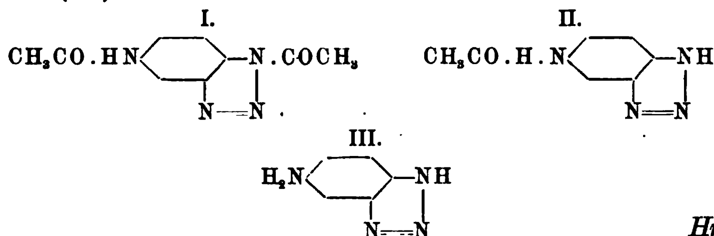
Eigenthümlichkeit, dafs im o-Nitro-p-phenylendiamin, ähnlich wie im p-Nitro-o-phenylendiamin [1]), eine Amidogruppe wesentlich stärker basisch ist als die andere, zeigt sich nicht nur im Verhalten der Substanz gegen Mineralsäuren, sondern auch bei Einwirkung von salpetriger Säure, Essigsäure und Benzoylchlorid, wobei stets nur eine Amidogruppe angegriffen wird. Derivate des o-Nitro-p-phenylendiamins, welche durch Substitution beider Amidogruppen charakterisirt sind, können in der Regel nur auf Umwegen gewonnen werden. — *o-Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin*, $NO_2.C_6H_3.NH_2.NH(COCH_3)$, in welchem der Acetamidrest in m-Stellung zur Nitrogruppe sich befindet [2]), wird aus dem Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin, welches am besten durch Nitrirung des Diacetyl-p-phenylendiamins in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit der genau berechneten Menge HNO_3 dargestellt wird, durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak oder mit Barymhydrat in der Wärme erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, rothen Blättchen vom Schmelzp. 189°. Von Biedermann und Ledoux [3]) wurde diese Verbindung als Nitro-p-phenylendiamin beschrieben. Ladenburg [4]) klärte diesen Irrthum auf. Die Monoacetylverbindung kann auch aus dem o-Nitro-p-phenylendiamin durch Kochen mit Eisessig oder durch Schütteln der Base mit Wasser und überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird auch die zweite Amidogruppe acetylirt. — Wird die Monacetylverbindung in alkolischer Salzsäure gelöst und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich auf Zusatz von Aether das *Diazochlorid* des *Nitromonoacetyl-p-phenylendiamins*, $NO_2.(CH_3CO)NH.C_6H_3.N_2.Cl$, in grofsen, feinen, weifsgelben, sehr beständigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Die Diazoverbindung wird unter Verlust ihrer Combinationsfähigkeit beim Eintragen in verdünnte Natronlauge sofort in die Isodiazoverbindung umgelagert, dagegen liefert sie in sodaalkalischer oder schwach essigsaurer Lösung mit β-Naphtoldisulfosäure R einen schön blauroth färbenden *Azofarbstoff*, der leicht in Wasser löslich ist und in äufserst feinen Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzen mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure wird aus dieser Verbindung die Acetylgruppe abgespalten. Der erhaltene *Amidoazofarbstoff*, welcher sich nur wenig von seiner acetylirten Muttersubstanz unterscheidet, giebt nach Ueberführung in die Diazoverbindung und abermaliger Combination mit β-Naphtoldisulfo-

---

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. 85, 17. — [2]) Kleemann, JB. f. 1886, S. 810. — [3]) Ber. 7, 1533. — [4]) JB. f. 1884, S. 674 f.

säure R einen Disazofarbstoff, der in Alkalien mit rein blauer Farbe löslich ist. Der Amidoazofarbstoff ist structurisomer mit der unten beschriebenen Verbindung, welche entsteht, wenn man die Diazoverbindung des Nitro-p-phenylendiamins mit β-Naphtoldisulfosäure R kuppelt und unterscheidet sich von dieser durch die rothe Farbe seiner Krystalle. — *Nitromonobenzoyl-p-phenylendiamin*, $NO_2.(C_6H_5CO)NH.C_6H_3.NH_2$, kann man entweder durch Benzoyliren von o-Nitro-p-phenylendiamin oder durch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Nitroacetylbenzoyl-p-phenylendiamin in schönen, gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 236° erhalten. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, fast unlöslich in siedendem Wasser. Die Verbindung wird durch Erwärmen mit Salzsäure und Natriumnitrit auf 60° in *Nitro-p-benzoylamidodiazobenzolchlorid*, $NO_2.(C_6H_5CO)NH.C_6H_3.N_2.Cl + 2H_2O$, übergeführt. Die Diazoverbindung bildet schwach gelblich weifs gefärbte, glänzende Blättchen, verpufft beim Erhitzen ohne Knall, combinirt sich mit β-Naphtoldisulfosäure R zu einem bordeauxrothen Azofarbstoffe und läfst sich in die Isodiazoverbindung umwandeln. — Wird Mono- oder Diacetylnitro-p-phenylendiamin mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure einige Zeit lang gekocht, so erhält man das *zweisaure Hydrochlorid* des *Nitro-p-phenylendiamins*; $NO_2.C_6H_3.(NH_2)_2.2HCl$, in derben, hellgelben Krystallkrusten oder als gelblich weifses Krystallmehl, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in das tafelförmig krystallisirende *einsäurige Salz* übergeht. Wird die Abspaltung der Acetylgruppen durch acht- bis zehntägiges Stehenlassen der Acetylverbindungen mit concentrirter Salzsäure bewirkt, so bildet sich als Zwischenproduct eine bei 161° schmelzende Substanz, welche eine *additionelle Verbindung* von je 1 Mol. *Mono*- und *Diacetyl*nitro-p-phenylendiamin darstellt. — Leitet man in die Lösung des zweisäurigen Hydrochlorids in absolutem Alkohol, der mit etwas absolut ätherischer Salzsäurelösung versetzt ist, salpetrige Säure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich, obgleich unter diesen Umständen die Bildung einer Tetrazoverbindung zu erwarten ist, doch ausschliefslich die *Diazoverbindung*, $NO_2.NH_2.C_6H_3.N_2Cl + H_2O$, als grauweifses, schweres Krystallmehl aus. Sie ist leicht löslich in Wasser und giebt mit β-Naphtoldisulfosäure den *Oxyazofarbstoff*, $NO_2.NH_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, der sich aus der schmutzig-rothbraunen Lösung in grünschillernden Nädelchen ausscheidet, welche im durchfallenden Lichte dunkelblau erscheinen, leicht löslich in Wasser sind und deren diazotirte Lösung sich mit β-Naphtoldisulfosäure wiederum zu einem blauen,

technisch werthlosen *Disazofarbstoff* vereinigen läfst, der mit dem oben beschriebenen identisch ist. — Reducirt man das o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure, so scheidet sich nach Neutralisation mit Soda beim Eindampfen das *o-Amidodiacetyl-p-phenylendiamin*, $(CH_3CONH)_2.C_6H_3.NH_2$, in weifsen, leicht löslichen Kryställchen aus, welche bei 231 bis 232° schmelzen. Aus seiner angesäuerten Lösung wird durch Natriumnitrit *Diacetylamidobenzolazimid* (I.) [1]) in Gestalt von rein weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 165° abgeschieden. Dasselbe Product entsteht auch direct aus dem o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin bei Behandlung mit Salzsäure und granulirtem Zink und nachfolgendem Zusatz von Nitrit. — *Monoacetylamidobenzolimid* (II), welches mit Metallen, wie z. B. Zn, Hg, Cu, Salze giebt, welche schön krystallisiren, entsteht aus dem Diacetylderivat sehr leicht durch Erwärmen mit wenig concentrirter Salzsäure auf 35°, während durch Kochen mit der Säure aus dem Monacetylderivat unter Abspaltung der letzten Acetylgruppe *Amidobenzolazimid* (III.) entsteht:



Hr.

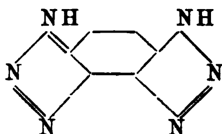
Johann Pinnow u. E. Koch. Ueber Derivate des Amidodimethylanilins [2]). — Wird das p-Acetylamidodimethylanilin vermittelst Jodmethyl methylirt, so ist in dem resultirenden Körper $C_{11}H_{17}N_2OJ$ die Acetylgruppe noch erhalten; verwendet man statt Jod Chlor und dampft salzsauer ein, so resultirt Trimethyl-p-Amidophenyliumchloridchlorhydrat (Schmelzp. 219°), welcher Körper zur Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe Verwendung findet [3]).

Mg.

Johann Pinnow u. E. Koch. Ueber Amidoazimidobenzol [4]). — Verfasser suchten zu entscheiden, ob dem von Norbert Prinz und Nietzki [5]) dargestellten Diazimidobenzol die dort angegebene Formel oder die ebenfalls mögliche:

---

[1]) Vgl. Mögenburg, Inaug.-Dissert., Marburg 1895. — [2]) Ber. 30, 2860—2861. — [3]) D. R.-P. Nr. 87584. — [4]) Ber. 30, 2850—2860. — [5]) JB. f. 1893, S. 1922.



zukommt. Es zeigte sich, dafs zwar nicht das Dimethylamidoazimidobenzol, aber dessen Methylderivat durch salpetrige Säure nicht nitrosirt, sondern in o-Stellung nitrirt wird, sich also nicht wie eine dem Dimethyl-β-Naphtylamin analoge naphtalinartige Combination von Dimethylanilin und Triazol, sondern wie ein dialkylirtes, p-substituirtes Amin verhält, welche bekanntlich in Orthostellung von salpetriger Säure nitrirt werden, so dafs an der Nietzki'schen Auffassung nichts geändert wird. — Das α-Dinitro-Dimethylanilin [1]) wurde im Wesentlichen nach der früher angegebenen Methode erhalten. Zur Darstellung von Nitromethylazimidobenzol [Schmelzp. 163°; Zincke und Helmert [2]) 161°] wurde vom Dinitromethylanilin ausgegangen; dieses lieferte bei der Reduction Amidomethylazimidobenzol (Schmelzp. 180°), welches durch Chlorhydrat (Schmelzp. 249°), Sulfat (Schmelzp. 292°), Pikrat (Schmelzp. 237°), Acetylverbindung (Schmelzp. 237°) und Benzoylverbindung (Schmelzp. 228,5°) charakterisirt wurde. Auch der Methylazimidophenylharnstoff (Schmelzp. über 300°), das Methylazimidocarbanilid und Methylazimidosulfocarbanilid (Schmelzp. 227 bis 228°) wurden dargestellt. Durch Methylirung der Base mit Brommethyl entsteht das Brommethylat der Dimethylamidobase, welches durch Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. 0,91) bei 180° durch neun bis zehn Stunden in Dimethylamidomethylazimidobenzol übergeht. Bei dem Versuche, diesen Körper zu nitrosiren, entsteht Methylazimidonitrodimethylanilin (Schmelzp. 141°). Verdünnte Kalilauge schon spaltet Dimethylamin ab. *Mg.*

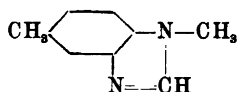
J. Pinnow und M. Wegener. Ueber Derivate des Tetramethyl-m-phenylendiamins [3]). — m-Phenylendiaminbromhydrat wurde mit Methylalkohol und HBr 16 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt und die erhaltene Masse durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in die entstandenen Ammoniumbasen zerlegt. Das Tetramethyl-m-phenylendiamin siedet bei 266,7° und 761 mm. Ausbeute fast quantitativ. Die Base ist recht beständig. Aus der Nitrosoverbindung dieser Base [4]) entsteht durch Reduction das Tetramethyltriamidobenzol (Siedep. 180,5° bei 45 mm); diese Base wurde

---

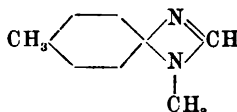
[1]) JB. f. 1896, S. 1133. — [2]) JB. f. 1896, S. 1930. — [3]) Ber. 30, 3110—3119. — [4]) Witt, JB. f. 1885, S. 907.

durch Darstellung von Salzen, Acetylverbindung (85,3°), Benzoylverbindung, Phenylharnstoff (Schmelzp. 173°), Diphenylthioharnstoff (Schmelzp. 175°) etc. charakterisirt. Durch Kuppelung von Tetramethyl-m-phenylendiamin mit Diazosulfanilsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch reducirende Spaltung das gleiche Tetramethyltriamidobenzol liefert. — Es wurde ferner aus α-Diamidodimethylanilin (Siedep. 188° bei 35 mm, Schmelzpunkt des HCl-Salzes 225°, des HBr-Salzes 207°) durch Methyliren Hexamethyltriamidobenzol (Siedep. 184° bei 40 mm) dargestellt. Dieses lieferte ein Jodmethyladditionsproduct vom Schmelzp. 164°, welches auch durch Anlagerung von Jodmethyl an das aus Amidotetramethylphenylendiamin durch Methyliren hergestellte Hexamethyltriamidobenzol erhalten wurde. Hieraus folgt für das Amidotetramethylphenylendiamin die Stellung $N(CH_3)_2 : N(CH_3)_2 : NH_2$, 1 : 3 : 4. Das erwähnte Jodmethylat hat die Formel $C_6H_3N_3(CH_3)_6 + 3CH_3J + 2CH_3OH$. Bei der Nitrirung[1]) des Tetramethyl-m-phenylendiamins treten zwei Nitrogruppen ein. *Mg.*

Johann Pinnow. Zur Reduction des m-Nitrodimethyl-p-toluidins[2]). — Das m-Nitro-p-dimethyltoluidin (Schmelzp. 24,5 bis 25°) liefert unter gewissen Bedingungen neben chlorhaltigen Producten und Dimethyltoluylendiamin bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine hochsiedende Base, welche, durch ihr Quecksilberchloriddoppelsalz (Schmelzp. 206 bis 207°) gereinigt, bei 94,5 bis 95,5° schmilzt und bei 301° siedet. Sie besitzt die Formel $C_9H_{10}N_2$; ihr Chlorhydrat schmilzt bei 110° und erstarrt dann, um bei 214° nochmals zu schmelzen. Es wird derselben die Constitution eines n-m-Dimethylbenzimidazols:



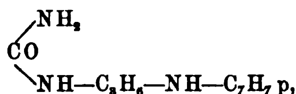
zugeschrieben, was auch mit seiner Bildungsweise aus Metaamidomethyltoluidin[3]) und Ameisensäure übereinstimmt. Ein von Fischer und Wreszinski[4]) erhaltenes Isomeres scheint demnach die Constitution:



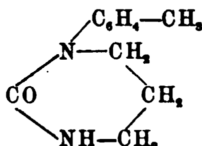
[1]) JB. f. 1896, S. 1133. — [2]) Ber. 30, 3119—3122. — [3]) Ber. 18, 1487. — [4]) JB. f. 1892, S. 1147.

zu besitzen, erhalten aus Nitrodimethyltoluidin durch Aboxydation einer Methylgruppe und Reduction der Nitrogruppe. *Mg.*

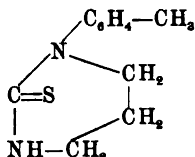
Martin Fränkel. Ueber Trimethylen-p-tolyldiamin und γ-Jodpropylamin [1]). — Fränkel erhielt aus Brompropylphthalimid und Paratoluidin das p-Toluylpropylphthalimid vom Schmelzp. 134 bis 136°, dessen Chlorhydrat bei 198° schmilzt; mit weniger p-Toluidin wurde in geringer Menge p-Toluidodipropyldiphthalimid vom Schmelzp. 124° erhalten. Das Trimethylen-p-tolyldiamin durch Spaltung der bei 134 bis 136° schmelzenden Verbindung mit HCl in schlechter Ausbeute gewonnen, ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $D_{15^0} = 1{,}0253$, Siedep. 283° bei 763 mm. Schmelzpunkt des Chlorhydrates 257°, des Chloroplatinates 205°, des Pikrates 113°. Letzteres bildet unregelmäfsig verzweigte Säulchen aus Alkohol. Paratoluidopropylharnstoff:



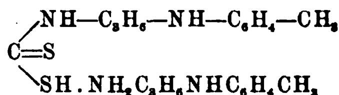
in üblicher Weise bereitet, schmolz bei 152°. Er spaltet beim Schmelzen NH_3 ab und liefert Trimethylen-p-tolylharnstoff:



(Schmelzp. 207°). Mit Sulfocyankalium liefert Trimethylen-p-tolyldiamin direct unter NH_3-Abspaltung den Trimethylen-p-tolyldiaminthioharnstoff:

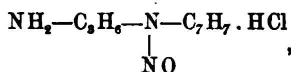


vom Schmelzp. 188°. — Trimethylen-p-tolyldiamin liefert mit Schwefelkohlenstoff das Salz einer Dithiocarbaminsäure von der Formel:

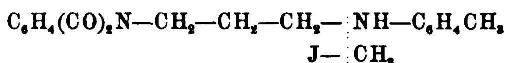


[1]) Ber. 30, 2497—2510.

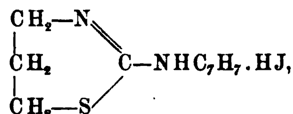
Schmelzp. 125°, welches bei der Zersetzung in schlechter Ausbeute den schon beschriebenen Trimethylen-p-tolylthioharnstoff giebt. Mit salpetriger Säure wurde Amidopropyl-p-tolylnitrosamin in Form des salzsauren Salzes gebildet:



Schmelzp. 175°. Das freie Nitrosamin ist ein Oel, welches begierig Kohlensäure unter Bildung eines Carbonates anzieht. Durch Einwirkung von Methyljodid auf para-Toluidopropylphthalimid entstand γ-Jodpropylphthalimid und Methyl-p-toluidin nach folgender Formel:



Dagegen liefs sich das gewünschte Methyl-p-toluidopropylphthalimid durch Einwirkung von Methyl-p-toluidin auf γ-Brompropylphthalimid leicht gewinnen. Spaltung dieser Verbindung wurde nicht ausgeführt. Das Jodpropylphthalimid, welches übrigens besser aus Brompropylphthalimid und alkoholischem Jodkali gewonnen wird, wird durch Jodwasserstoffsäure in Phthalsäure und HJ-Jodpropylamin gespalten. (Schmelzp. 166°.) Die freie Base ist ein gelbes, leicht zersetzliches Oel von fischartigem Geruch. Das von Hofmann[1]) beschriebene Jodpropylamin ist wahrscheinlich das isomere β-Jodderivat, $CH_3CHJCH_2NH_2$. Das nach Schotten-Baumann gewonnene γ-Jodpropylbenzamid bildet farblose Säulen oder Nädelchen vom Schmelzp. 68°. Dieses verwandelt sich beim Erhitzen mit p-Toluidin in Benzoyltrimethylen-p-tolyldiamin, $C_6H_5CONH{-}CH_2CH_2CH_2{-}NH{-}C_6H_4CH_3$. — γ-Jodpropylamin liefert mit Phenylsenföl das Trimethylen-p-tolyl-ψ-thioharnstoff-Jodhydrat von der Formel:



Schmelzp. 200° (Schmelzpunkt der freien Base 135°, Schmelzpunkt des Chlorplatinats 200°, Schmelzpunkt des Pikrats 170°). *Mg.*

Read Holliday Sons and Co., J. Turner und H. Dean in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren und von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus denselben [Engl. Pat.

---

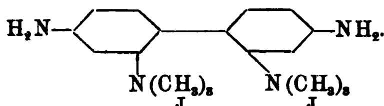
[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preufs. Akad. d. Wissensch. 1884, S. 1229.

Nr. 26020][1]). — Reducirt man 1-2′-, 1-3′- oder 1-4′-Nitronaphtylamin mit neutralen oder sauren Sulfiten in wässeriger Lösung, so bilden sich die entsprechenden *Naphtylendiaminsulfosäuren*. Diese lassen sich diazotiren und mit Azofarbstoffcomponenten zu braunen *Farbstoffen* vereinigen. Andererseits kann man die p-Diamine (Benzidin, Tolidin u. s. w.) diazotiren und mit Naphtylendiaminsulfosäuren combiniren. Die Combination von 1 Mol. diazotirtem Benzidin mit 1 Mol. Naphtylendiaminsulfosäure und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G liefert einen violettschwarzen Farbstoff. Die gewonnenen Farbstoffe färben vegetabilische Fasern direct an. *Sd.*

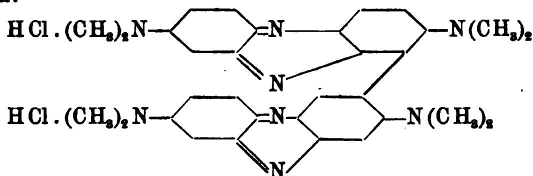
E. Nölting und E. Fourneaux. Ueber die Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline[2]). — Die Nitrirung des Dimethylanilins nach Groll[3]) ausgeführt, erlaubt die Trennung der drei entstehenden Isomeren auf Grund ihrer Basicität. Am leichtesten rein zu erhalten ist das m-Derivat, von dem einige Salze neu beschrieben werden. Bei gelinder Reduction, z. B. mit Natriummethylat, wurde m-Azoxydimethylanilin (derbe, rothe Krystalle, Schmelzp. 88 bis 89°) erhalten und dieses durch Salze charakterisirt. Dasselbe war mit demjenigen Körper identisch, welcher durch Methyliren von m-Azoxyanilin erhalten wurde. Dieses m-Azoxyanilin ist von Haarhaus als Hydrazoanilin beschrieben[4]) und in einer nicht publicirten Arbeit von Nölting aufgeklärt worden. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Azoxydimethylanilin in ein o-Oxyazodimethylanilin umgewandelt. Wird das m-Nitrodimethylanilin mit Zinkstaub und alkoholischem Alkali zum Hydrazokörper reducirt, so scheidet sich beim Erkalten durch Rückoxydation erhaltenes m-Azodimethylanilin in rothen Nadeln vom Schmelzp. 118° ab. Seine Salze sind wasserlöslich und zum Unterschiede von denen des Azoxykörpers orange gefärbt. Auch das m-Azoanilin ist schon von Graeff[5]) als Hydrazoanilin beschrieben worden, dieser Irrthum wird durch unveröffentlichte Beobachtungen Nölting's zur Evidenz erwiesen. Es schmilzt bei 154 bis 156°. Durch Methylirung mit Jodmethyl entsteht das m-Azodimethylanilinjodmethylat, die hieraus erhältliche Ammoniumbase zerfällt beim Eindampfen in Methylalkohol und m-Azodimethylanilin. Bei Reduction mit Na-Amalgam in alkoholischer Lösung unter Luftabschlufs entsteht bei 99 bis 100° schmelzendes m-Hydrazodimethylanilin. Das Tetramethyldiamidobenzidin wird aus dem Azokörper mit Zinnchlorür und HCl zu etwa 25 Proc.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 1011. — [2]) Ber. **30**, 2930—2947. — [3]) JB. f. 1886, S. 827. — [4]) Ann. Chem. **135**, 64. — [5]) JB. f. 1885, S. 878.

oder durch Umlagerung von m-Hydrazodimethylanilin mit Säuren zu etwa 60 Proc. gewonnen. Schmelzp. 166 bis 166,5°. Die verdünnte saure Lösung wird durch einen Tropfen Nitrit violett und dann braun gefärbt. Durch Methyliren mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur entstehen gelbe Nadeln des Jodmethylates:



Hieraus wurde das Octomethyldiamidodibenzidindijodmethylat und schliefslich das Octomethyldiamidobenzidintetrajodmethylat bereitet. Mit ein und zwei Molekülen Diazobenzochlorid kuppelt das Tetramethyldiamidobenzidin zu zwei sehr ähnlichen Verbindungen, dem Monophenylazo-, sowie Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin. Ersteres schmilzt bei 220 bis 221° und färbt thierische Faser und Tanninbeize braun, letzteres röther. Mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung entsteht ein grünes Indamin, welches sich leicht zum Azin oxydirt. Dem lebhaft blauvioletten substantiven Farbstoffe kommt folgende Formel zu:

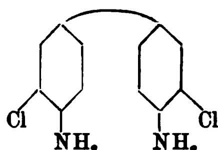


Das aus dem als Nebenproduct erhaltenen Tetramethyldiamidodiphenylin erhaltene Azin färbt ungebeizte Baumwolle nicht an. Aus dem p-Nitrodimethylanilin wurde das p-Azodimethylanilin unglatt als bei 265° schmelzende Nadeln erhalten; es scheint mit dem von Fischer und Wacker[1]) beschriebenen Product identisch zu sein. *Mg.*

Levinstein Limited Crampsall Vale Chemical Works Manchester. Verfahren zur Darstellung einer dichlorirten Base aus Benzidin[2]). — Levinstein limited (Manchester) erhalten durch Einwirkung von Chlorkalk oder dergl. in saurer Lösung auf das von Strakosch beschriebene Diacetbenzidin vom Schmelzp. 315°[3]) das Diacetylproduct eines bei 133° in Nädelchen krystallisirenden Dichlorbenzidins von der muthmafslichen Formel:

---

[1]) Ber. 21, 2612. — [2]) D. R.-P. Nr. 94410; Patentbl. 18, 46. — [3]) Ber. 5, 236.



Die mit dieser Base hergestellten Tetrazofarbstoffe sind den nicht chlorirten Producten an Blaustich und Säureechtheit überlegen. *Mg.*

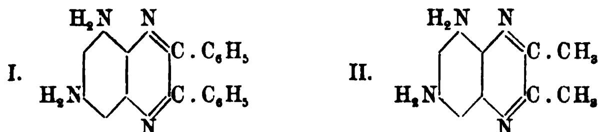
Levinstein, Limited, in Manchester. Darstellung neuer Chlor- und Bromderivate des Benzidins und neuer direct färbender Baumwollfarbstoffe, die sich von solchen substituirten Benzidinen ableiten [Franz. Pat. Nr. 265155][1]). — Diacetbenzidin wird in Schwefelsäure gelöst und in Eiswasser eingerührt; dann setzt man bei 0° so viel 10 proc. Chlorkalklösung oder unterchlorigsaures Natron hinzu, dafs 4 Mol. actives Chlor entwickelt werden. Das Gemenge wird auf 40° erwärmt. Es scheidet sich das chlorirte Diacetbenzidin aus, welches durch Kochen mit Mineralsäuren verseift wird. Die neue Base, *Dichlorbenzidin*, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und verdünnter Salzsäure. und schmilzt bei 133°. Die Chlorirung kann auch durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung des Diacetbenzidins geschehen. Das in analoger Weise erhaltene *Dibrombenzidin* schmilzt bei 103 bis 104°; dessen Chlorhydrat und Sulfat sind in warmem Wasser leicht löslich. Analog läfst sich ferner das *Dichlortolidin* vom Schmelzp. 290° und das *Dibromtolidin* vom Schmelzp. 122 bis 123° erhalten. Diese halogenisirten Benzidine lassen sich auf werthvolle Azofarbstoffe verarbeiten, welche ebenso leicht ungebeizte Baumwolle anfärben, wie die Benzidinazofarbstoffe. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung neuer Amine, die sich sowohl von Benzidinbasen als auch vom Diphenylamin ableiten lassen, und von Farbstoffen aus diesen Diamidoderivaten [Franz. Pat. Nr. 255157][2]). — o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure wird mit einer Benzidinbase in 50 proc. heifsem Alkohol gelöst und die Lösung sechs Stunden lang auf 150° erhitzt. Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehen die *neuen Amine* [z. B. $NH_2{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_3(NO_2)SO_3H$]. Die Nitrogruppen können in denselben leicht mit Schwefelnatrium reducirt werden. Diese Amine können in üblicher Weise diazotirt und auf werthvolle Azofarbstoffe verarbeitet werden. *Sd.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 722 u. 723. — [2]) Daselbst, S. 856.

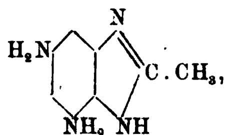
R. Nietzki und Hans Hagenbach. Die Reduction des Pikramids[1]. — Das in der Reihe der Isomeren bisher noch fehlende *asymmetrische 1-2-4-6-Tetramidobenzol*, zu dessen Darstellung von verschiedenen Forschern zahlreiche vergebliche Versuche gemacht worden sind, wurde durch Reduction des Pikramids unter besonderen Vorsichtsmafsregeln erhalten. In eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure, der man reichlich granulirtes Zinn hinzufügt, trägt man fein vertheiltes Pikramid in Portionen von ca. 1 g ein und zertheilt dieses durch Schütteln. Durch Kühlung vermeidet man ein Steigen der Temperatur über 35 bis 40°. Die Reaction darf nicht stürmisch verlaufen, ebenso ist eine Anhäufung von nicht reducirtem Pikramid zu vermeiden. Die Reduction von 50 g Pikramid erfordert zwei bis drei Stunden Zeit und etwa 1½ Liter Salzsäure. Die ausgeschiedene Verbindung ist zinnfreies Hydrochlorid, wenn durch überschüssiges Zinn alles Zinntetrachlorid reducirt wird, im anderen Falle entsteht ein Tetrachloriddoppelsalz. Das ausgeschiedene Salz ist ein *dreisäuriges Hydrochlorid* des *as-Tetramidobenzols*, $C_6H_2(NH_2)_4 . 3HCl + H_2O$, aus dessen Lösung in wenig Wasser Alkohol ein *zweisäuriges, wasserfreies Hydrochlorid*, $C_6H_2(NH_4)_4 . 2HCl$, fällt, das sich durch Oxydation an der Luft leicht gelb färbt. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure im Ueberschufs und Alkohol sechsseitige Blättchen des *Sulfats*, $C_6H_2(NH_2)_4 . 2H_2SO_4$, ab. Mit Diketonen liefert das asymmetrische Tetramidobenzol Chinoxaline, welche noch zwei freie Amidogruppen enthalten. Beim Erwärmen mit Benzil und etwas Ammoniak entsteht das *Diamidophenylchinoxalin* (I.), bei 260° schmelzende, gelbe Blättchen, welche sich in Salzsäure mit rother Farbe lösen. Durch Einwirkung von Diacetyl entsteht ein bei 228° schmelzendes *Diamidomethylchinoxalin* (II.). Die Base bildet hellgelbe, das Hydrochlorid dunkelrothe Nadeln:



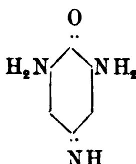
Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Tetramidobenzolsalz in ein *Tetracetylderivat*, $C_6H_2(NHC_2H_3O)_4$, über, welches bei 245° schmilzt und aus Wasser oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirt. Beim Erwärmen des Tetracetyl-

[1] Ber. 30, 539—545.

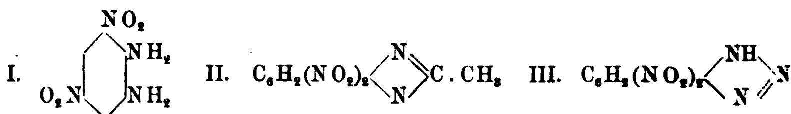
derivates mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine *Anhydrobase* von der Constitution:



deren *Sulfat*, $C_8H_8N_4 . H_2SO_4$, durch Zusatz von Alkohol zur schwefelsauren Lösung in farblosen Krystallen ausfällt. Durch Eisenchlorid wird das Tetramidobenzol in das Hydrochlorid eines *Diamidochinonimids*, $C_6H_2(NH_2)_2 : NH : O$, übergeführt, welches stahlblaue, im durchfallenden Licht braun erscheinende Nadeln bildet. Dieses läfst sich durch Reduction in das gewöhnliche Triamidophenol verwandeln und giebt mit Diacetyl keine Chinolinreaction und besitzt mithin die Constitution:

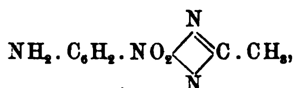


Bei der partiellen Reduction des Pikramids oder Pikrylchlorids mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entsteht aufser dem von Norton und Elliot[1]) beschriebenen Dinitrodiamidobenzol in der Wärme auch ein Triamidonitrobenzol. Beide Körper können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride getrennt werden. Die bei der Reduction entstandenen dunkelrothen Krystalle werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Beim Ausziehen mit siedendem Wasser geht nur das Hydrochlorid des Triamidonitrobenzols in Lösung und krystallisirt daraus durch Zusatz von Salzsäure in gelbgrauen Nadeln. Der Rückstand wird mit starker Salzsäure ausgekocht und aus dem Filtrat das *Diamidodinitrobenzol* gefällt, welches aus Eisessig in rothen Nadeln mit bläulichem Reflex krystallisirt und den Schmelzp. 215° besitzt. In diesem Körper befinden sich die Amidogruppen in o-Stellung (I.). Verseift man das von Norton und Elliot beschriebene Acetylderivat:

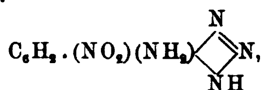


¹) Ber. 11, 327; JB. f. 1878, S. 465.

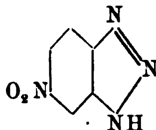
der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so entseht eine bei 242° schmelzende, in gelben Nadeln krystallisirende *Anhydrobase* (II.), welche nur schwach basische, aber deutlich saure Eigenschaften zeigt, da sie mit Ammoniak ein krystallinisches Salz bildet, welches über 160° sein Ammoniak völlig verliert. Fügt man zur sauren Lösung des Dinitrodiamidobenzols Natriumnitrit, so scheidet sich ein *Azimid* (III.) in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 198° ab. Es bildet mit Ammoniak ein in Nadeln krystallisirendes Salz. — Das *Triamidonitrobenzol* krystallisirt aus Alkohol in goldschimmernden, rothen Schuppen, welche ohne zu schmelzen sich bei 260° zersetzen. Es bildet ein bei 243° schmelzendes *Triacetylderivat*, aus welchem durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure eine in schön rothen Nadeln krystallisirende *Anhydrobase*:



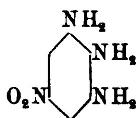
erhalten wird. Das Triamidonitrobenzol liefert mit Diacetyl ein schwach basisches *Chinoxalin*, mit wenig Essigsäureanhydrid ein *Monacetylderivat*. Das letztere wird durch salpetrige Säure in ein *Azimid* verwandelt, enthält mithin zwei freie Amidogruppen in o-Stellung. Aus dem acetylirten Azimid entsteht durch Verseifung das *Amidonitroazimid*:



in dunkelgelben, unschmelzbaren Nadeln. Wird das Amidoazimid in die Diazoverbindung verwandelt und diese mit Alkohol gekocht, so entsteht ein *Nitroazimid*, welches mit dem von Hofmann aus Dinitroanilin dargestellten Körper, dem zweifellos die Constitution:

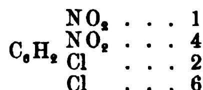


zukommt, identisch ist. Demnach müssen in dem Triamidobenzol die drei Amidogruppen benachbart sein, entsprechend der Formel:

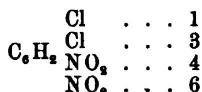


Bei der partiellen Reduction des Pikramids werden also zunächst die benachbart stehenden Nitrogruppen nach einander reducirt, während die vereinzelt stehende Gruppe bis zuletzt intact bleibt. *Hr.*

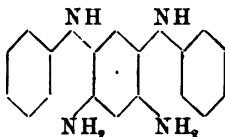
R. Nietzki und A. Schedler. Synthese von symmetrischem Tetraamidobenzol vermittelst Dinitrodichlorbenzol[1]. — Ein Dinitroderivat des p-Dichlorbenzols:



wurde von Rüttger untersucht und hierbei constatirt, dafs nur ein Cl-Atom desselben beweglich ist. Das gleiche Verhalten giebt Körner[2] von dem durch Nitrirung des m-Dichlorbenzols erhaltenen Dinitroderivat:



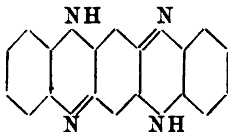
an. Nietzki und Schedler fanden nun, dafs das Körner'sche Dinitroderivat (hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 103°) bei gelinder Einwirkung von alkoholischem Ammon unter Austausch eines Chloratoms Amidodinitrochlorbenzol liefert (orangegelbe Nadeln, Schmelzp. 174°, welche mit Zinnchlorür und HCl in Triamidochlorbenzol übergehen), dagegen beim Erhitzen im Rohre auf 140° bildet sich Dinitrodiamidobenzol, welches schon früher von Nietzki und Hagenbach durch Nitriren von Diacetyl-m-phenylendiamin erhalten wurde; Schmelzpunkt gegen 300°[3]. Dieses geht leicht in Tetraamidobenzol über. Bei Einwirkung von Anilin auf das Dinitrochlorbenzol entsteht zunächst Dinitrochlordiphenylamin (orangerothe, bei 120° schmelzende Nadeln) und dann Dianilidodinitrobenzol (bei 186° schmelzende rothe Prismen aus Alkohol). Das hieraus durch Reduction erhaltene Diphenyltetraamidobenzol bildet farblose, bei 207° schmelzende Nadeln. Vermöge seiner Constitution:



schien es das geeignete Ausgangsmaterial für die Synthese der Fluorindine zu sein, deren einfachsten Vertreter O. Fischer und E. Hepp die Formel:

---

[1] Ber. 30, 1666—1669. — [2] JB. f. 1875, S. 323. — [3] Ber. 20, 334.



zuertheilen. Das gegen Oxydationsmittel indifferente Verhalten des Diphenyltetraamidobenzols ist geeignet, die Bedenken, welche Nietzki gegen die Fischer-Hepp'sche Formel ausspricht, zu verstärken[1]). Das Chlorhydrat der Base giebt, für sich erhitzt, einen violetten, an Indulin erinnernden Farbstoff, vielleicht ein Amidofluorindin. *Mg.*

Phenole.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ueberführung von Phenolen, Naphtolen, Dioxynaphtalinen in neue Producte, welche an Stelle der OH-Gruppe den Atomcomplex $-OCH_2N<^R_R$ enthalten. D. R. P. Nr. 89979[2]). — Formaldehyd wirkt auf ein Gemisch von Mono- oder Dioxybenzolen oder -Naphtalinen und einem secundären Amin so ein, dafs die Hydroxylgruppe unter Wasserbildung austritt und der Formaldehyd das Phenol (etc.) und das Amin mit einander verbindet: $C_6H_5-OH + CH_2O + HN(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_5-OCH_2N(CH_3)_2$. Die neuen Körper sind gut krystallisirend, in Wasser und Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von aromatischen Phenolen mit im Kern substituirter CH_2NR_2-Gruppe. D. R.-P. Nr. 92309[3]) (Zus. zu Patent Nr. 89979). — Wendet man an Stelle der im vorigen Patente aufgeführten Phenole Phenol selbst oder Acetamidophenol oder Oxychinolin an, so tritt die CH_2NR_2-Gruppe nicht an die Hydroxylgruppe, sondern in den Kern ein. Beim Phenol verläuft die Reaction in jeder der beiden Weisen. Die im Kern substituirten Producte lassen sich jedoch leicht durch ihre Alkalilöslichkeit von den anderen trennen. Diese Körper dienen medicinischen Zwecken. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 90907 und 90904[4]) (Zus. zu Patent Nr. 89979). — Abänderung des Verfahrens des Hauptpatents dahin, dafs man

---

[1]) Chem. d. org. Farbstoffe, S. 231. — [2]) Patentbl. 18, 26. — [3]) Daselbst, S. 394. — [4]) Daselbst, S. 170.

zuerst Formaldehyd mit secundären fetten Aminen condensirt und die so entstandenen tertiären Basen auf die Phenole einwirken läfst. *Ldt.*

Leonhard Lederer. Verfahren zur Isolirung hydroxylirter Phenoläther aus Gemengen. D. R.-P. Nr. 94 947 [1]). — Die hydroxylirten Phenoläther vermögen mit Kaliumcarbonat krystallisirte Verbindungen zu bilden, mit deren Hülfe sie aus Gemengen mit Phenolen und anderen Substanzen abgeschieden werden können. Die beim Versetzen solcher Gemenge mit Kaliumcarbonat und Wasser entstehende Krystallmasse wird abgeprefst, mit Aether gewaschen, mit verdünnten Säuren zersetzt und der reine Phenoläther mit Wasserdampf übergetrieben. *Se.*

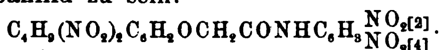
R. Ruggeri. Nachweis von „Dulcin" [Paraphenetolcarbamid] [2]). — Eine kleine Menge Substanz wird mit Silbernitrat oder Sublimat zur Trockne gebracht, worauf sich eine brillante violette Färbung entwickelt, die noch stärker auftritt, wenn bei 160° getrocknet wird. Die Extraction aus Nahrungsmitteln wird am besten nach Morpurgo ausgeführt. Jorissen [3]) wendete zum Nachweis Quecksilbernitrat an. *Bl.*

W. P. Bradley and F. Kiffen. Paraisobutylphenoxyacetic acid [4]). — Paraisobutylphenoxyessigsäure wurde nach den von Giacosa (J. pr. Chem. **19**, 396) und von Fritzsche (J. pr. Chem. **20**, 269) angegebenen Methoden zur Herstellnng von Phenoxyessigsäure erhalten. Ein Gemisch der Natriumsalze von Paraisobutylphenol und von Chloressigsäure wurde unter beständigem Umrühren anderthalb Stunden in eisernen Pfannen erhitzt. Das braune Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt, die wässerige Natriumsulfatlösung abgeschieden und das unveränderte Phenol nach dem Versetzen mit Natriumcarbonat ausgeäthert. Die Säure bildet aus Ligroin umkrystallisirt weifse, radial angeordnete Krystalle, Schmelzp. 86,5°, die unlöslich in Wasser, in allen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich sind. Die Salze sind mit Ausnahme des Quecksilber- und Eisensalzes mehr oder weniger löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Kochen unter Verflüchtigung der am Geruch erkenntlichen Säure. Die Esterbildung geht schon vor sich beim Stehen der alkoholischen Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur. Der Methylester ist eine weinfarbene zähe Flüssigkeit von aro-

---

[1]) Patentbl. **18**, 860. — [2]) Ann. del Lab. chim. centr. delle Gabelle III, 138—145; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 828. — [3]) JB. f. 1896, S. 2285. — [4]) Amer. Chem. J. **19**, 70—76.

matischem Geruch. Durch concentrirtes Ammoniak wird dieser Ester in das p-Isobutylphenoxyessigsäureamid verwandelt. Dasselbe schmilzt bei 134°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem schwer löslich. Das Anilid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_5$, entsteht bei einstündigem Erwärmen von Anilin mit der Säure auf 150° und bildet Krystalle, die bei 97° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Das Metanitroanilid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4NO_2$, bildet gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 139°. — Mit rauchender Salpetersäure behandelt, entsteht aus dem Anilid eine Tetranitroverbindung; dieselbe bildet dunkelgelbe Krystallwärzen, Schmelzp. 135 bis 140°. Beim Behandeln der Tetranitroverbindung mit alkoholischem Kali spaltet dieselbe o-p-Dinitroanilin ab, Schmelzp. 176,5°. Die Verbindung scheint demnach also ein Paraisobutyldinitrophenoxyacet-o-p-dinitroanilid zu sein:



$$C_4H_9(NO_2)_2C_6H_2OCH_2CONHC_6H_3{}^{NO_2[2]}_{NO_2[4]}.$$

Das o-Toluid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHC_6H_4CH_3$, bildet weifse Blättchen, Schmelzp. 91°; das p-Toluid schmilzt bei 122°. Das p-Isobutylphenoxyacetphenylhydrazid, $C_4H_9C_6H_4OCH_2CONHNHC_6H_5$, wurde erhalten durch Erhitzen des Methyläthers mit Phenylhydrazin auf 110°; farblose Krystalle, Schmelzp. 171,5°. *Bru.*

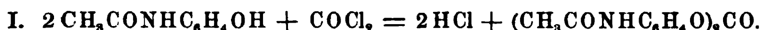
A. Schoonjans [1]) stellte *Anisoylacetylessigsäure-Aethyläther und Derivate* desselben nach dem von Claisen [2]) für die Gewinnung von Benzoylacetylessigsäure-Aethyläther angegebenen Verfahren dar. Er erhielt *Anisoylchlorid* durch Einwirkung gleicher Moleküle Anissäure und Phosphorpentachlorid auf einander, Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids vermittelst Durchleiten eines trockenen Luftstromes durch die Flüssigkeit und fractionirte Destillation des Rückstandes. Das so gewonnene *Anisoylchlorid*, $C_6H_4(OCH_3)COCl$, bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 160 bis 164°, unter 24 mm Druck bei 152 bis 153° und unter 14 mm Druck bei 145° siedet, und beim Abkühlen zu weifsen, bei 22° schmelzenden Nadeln erstarrt. Zur Darstellung des Anisoylacetylessigsäure-Aethyläthers wird folgendermafsen verfahren: 35,4 g Natrium werden in 550 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Alkohol auf 600 ccm gebracht und nun 100 g Acetylessigsäure-Aethyläther unter Eiskühlung in Zwischenräumen von je 15 Minuten mit 300 ccm dieser Natriumalkoholatlösung und 65,75 g Anisoylchlorid, dann

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 810. — [2]) Ann. Chem. 291, 53.

mit 150 ccm Natriumalkoholatlösung und 32,87 g Anisoylchlorid, dann mit 75 ccm Natriumalkoholatlösung und 16,44 g Anisoylchlorid, dann mit 38 ccm Natriumalkoholatlösung und 8,22 g Anisoylchlorid, dann mit 19 ccm Natriumalkoholatlösung und 4,11 g Anisoylchlorid und endlich mit 18 ccm Natriumalkoholatlösung und 4,11 g Anisoylchlorid, in Summa also mit 600 ccm Natriumalkoholatlösung und 131,5 g Anisoylchlorid versetzt. Der gröfste Theil des Alkohols wird im luftleeren Raume abdestillirt, der Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, unter Zusatz von Eis mit Essigsäure angesäuert, das sich abscheidende braune Oel mit Aether aufgenommen und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Ester durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Der so gewonnene *Anisoylacetylessigsäure-Aethyläther*, $CH[-COCH_3, -COC_6H_4(OCH_3)]COOC_2H_5$, zersetzt sich beim Destilliren im luftleeren Raume. Er giebt, ebenso wie der Benzoylacetylessigsäure-Aethyläther, in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat eine hellblaue Metallverbindung von der Formel $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$, welche aus Alkohol in kleinen Tafeln, aus Chloroform in kurzen, dicken Nadeln krystallisirt. Durch Schütteln mit einer 10 proc. Ammoniaklösung wird er in den *Anisoylessigsäure-Aethyläther*, $CH_2[COC_6H_4(OCH_3)]COOC_2H_5$, übergeführt, welcher eine farblose, unter 10 mm Druck bei 140 bis 142° siedende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch darstellt. Er hat das spec. Gew. 1,0338 bei 19°, wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tief roth gefärbt und giebt mit Kupferacetat eine olivengrüne *Metallverbindung* von der Formel $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$, welche aus Chloroform oder Alkohol in kleinen, bei 180° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Beim Behandeln in Eisessiglösung mit Hydroxylaminchlorhydrat geht er in das *Anisylisoxazolon*, $C_{10}H_9NO_3$, über, welches aus Alkohol in langen, gelben, bei 143° unter Zersetzung schmelzenden, in Ligroin wenig, in der Hitze in Benzol und in der Kälte in Alkalien leicht löslichen Nadeln krystallisirt, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid tief schwarz gefärbt wird. Bei dem Versuche, den Anisoylessigsäure-Aethyläther mit alkoholischem Kali zu verseifen, wurde er stets in essigsaures und anissaures Kalium zersetzt. Aus den Destillationsrückständen des Anisoylessigsäure-Aethyläthers wurde endlich noch eine Säure abgeschieden, welche Verfasser als *Dehydroanisoylessigsäure* von der Formel $C_{20}H_{16}O_6$ auffafst. Dieselbe bildet goldgelbe, krystallinische, glänzende, bei 191° schmelzende, in

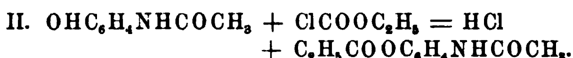
Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen, wird in alkoholischer Lösung prächtig purpurroth gefärbt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Diese Farbe geht beim Erwärmen in Braun mit grüner Fluorescenz über und beim noch stärkeren Erhitzen entfärbt sich die Flüssigkeit, ohne die ursprüngliche Farbe beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser wieder zu erhalten. Die Dehydroanisoylessigsäure löst sich in der Kälte in Ammoniak, und die mit Salpetersäure genau neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, käsigen, lichtbeständigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. *Wt.*

E. Merck. Zur Kenntnifs der Einwirkung von Phosgen bezw. Chlorkohlensäureester auf p-Acetylamidophenole und p-Oxyphenylurethane [1]). — Leitet man Phosgen in eine Lösung von 5 Thln. p-Acetylamidophenol in 100 Thln. 1,4 proc. Natronlauge bis zur sauren Reaction ein, so reagirt das Gemenge nach folgender Gleichung:



$$\text{I.}\quad 2\,CH_3CONHC_6H_4OH + COCl_2 = 2\,HCl + (CH_3CONHC_6H_4O)_2CO.$$

Versetzt man eine Lösung von 5 Thln. Acetylamidophenol in 10 Thln. Alkohol abwechselnd in kleinen Mengen mit 5 Thln. Chlorkohlensäureester und 1,2 Thln. Natrium als Aethylat, so geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:



$$\text{II.}\quad OHC_6H_4NHCOCH_3 + ClCOOC_2H_5 = HCl + C_2H_5COOC_6H_4NHCOCH_3.$$

Analog der Gleichung I reagiren Phosgen und Oxyphenylurethan auf einander ein unter Bildung von $CO(OC_6H_4NHCOOC_2H_5)_2$ und analog der Gleichung II Chlorkohlensäureester und Oxyphenylurethan unter Bildung von $C_2H_5CO.OC_6H_4NHCOOC_2H_5$. Mit Hülfe dieser vier Reactionen wurden folgende Verbindungen dargestellt: p-Kohlensäurediacetanilidester (p-Acetanilidcarbonat), Blättchen, Schmelzp. ca. 200°, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; p-Kohlensäuredipropionanilidester (p-Propionanilidcarbonat), $CO(O.C_6H_4.NH.CO.C_2H_5)_2$, Blätter, Schmelzp. 180° aus Alkohol, wenig löslich in Wasser. p-Kohlensäuredibenzanilidester (p-Benzoylanilidcarbonat), $CO(OC_6H_4.NH.COC_6H_5)_2$, mikrokrystallinisches Pulver, Schmelzp. 220° unter Zersetzung, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol und Wasser; p-Kohlensäurediphenyläthylurethanester (p-Phenyläthylurethancarbonat), $CO(OC_6H_4NHCOOC_2H_5)_2$, weifse Blättchen, Schmelzp. 184°, leicht

[1]) Ber. über d. Jahr 1896, S. 5—11; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 468.

löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser; p-Kohlensäurediphenylpropylurethanester (p-Phenylpropylurethancarbonat), weiſse Blättchen, Schmelzp. 155°, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; p-Kohlensäureacetanilidäthylester, $CH_3.CO.NH.C_6H_4O.COOC_2H_5$, Nadeln, Schmelzp. 120° aus Alkohol, schwer löslich in Wasser; p-Kohlensäureacetanilidpropylester, Blätter, Schmelzp. 105 bis 108° aus Alkohol, schwer löslich in Wasser; *p-Kohlensäureacetanilidbutylester*, atlasglänzende Krystalle, Schmelzp. 117 bis 120°; *p-Kohlensäurepropionanilidäthylester*, Nadeln oder Blätter, Schmelzp. 101 bis 103°; p-Kohlensäurebenzanilidäthylester, Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°, unlöslich in Wasser; *p-Kohlensäureamygdalylanilidmethylester* (Phenylglycolyl-p-amidophenylmethylcarbonat) schmilzt bei 135 bis 136°, der entsprechende *Aethylester* bei 162 bis 163°. Letzterer kommt als Amygdophenin in den Handel. *p-Kohlensäurephenyläthylurethanmethylester* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, während die Blätter des *Aethylesters* bei 94 bis 96° schmelzen; der *Propylester* bildet Blätter, die bei 54 bis 56° schmelzen. *Bru.*

C. Kym[1]) stellte *p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure und einige Derivate* derselben dar. Er erhielt die schon früher von Fritzsche[2]) und Thate[3]) dargestellte p-Mononitrophenoxylessigsäure durch fünfstündiges Erhitzen von möglichst trockenem (bei 160 bis 170° getrocknetem) p-Nitrophenolnatrium mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloressigäther auf 180°. Der hierbei entstehende *p-Mononitrophenoxylessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2COOC_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in blaſsgelben, glänzenden, bei 75 bis 76° schmelzenden Blättchen und wird am besten durch Erwärmen mit concentrirter, wässeriger Natronlauge verseift. Die so gewonnene *p-Mononitrophenoxylessigsäure*, $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2COOH)$, bildet glänzende, blaſsgelbe, bei 183 bis 184° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Anilin geht sie in das *Anilid* $C_6H_4(-NO_2, -OCH_2CONHC_6H_5)$ über, welches aus Benzol krystallisirt in derben, glänzenden, blaſsgelben, bei 168 bis 170° schmelzenden Nadeln, aus Aceton krystallisirt in ebenso gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° erhalten wird. Es ist in Alkohol sehr wenig, in Benzol und Aceton in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich. Mit Zinn und Salzsäure wird es zu dem *p-Monoamidophenoxylessigsäureanilid*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2CONHC_6H_5)$, reducirt, welches aus stark verdünntem

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 113. — [2]) JB. f. 1882, S. 819; siehe auch J. pr. Chem. [2] 20, 283 u. 290. — [3]) JB. f. 1884, S. 1218 ff.

Alkohol in farblosen, spiefsigen, bei 103 bis 104° schmelzenden, in Alkohol und heifsem Benzol sehr leicht, in Petroläther nicht löslichen Nadeln krystallisirt. *Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure-anilid*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -OCH_2CONHC_6H_5]$, durch Behandeln des Anilids mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet grofse, glänzend weifse, bei 204 bis 205° schmelzende, in kaltem Alkohol so gut wie gar nicht, in heifsem Alkohol sehr wenig, in siedendem Eisessig ziemlich lösliche Blättchen. Die freie *p-Monoamidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2COOH)$, wurde durch Reduction der Nitrosäure in alkoholischer Lösung mit Zinn- und Salzsäure erhalten. Sie bildet, aus Wasser krystallisirt, derbe, blafsgelbe Nadeln oder Prismen, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, langsam verwittern, und in Aether gar nicht, in Alkohol so gut wie gar nicht, in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das durch Lösen der Amidosäure in wenig concentrirtem Ammoniak erhaltene *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(-NH_2, -OCH_2COOH.NH_3)$, stellt feine, glänzende, bei 201 bis 202° schmelzende, in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln dar. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_4(-NH_2.HCl, -OCH_2COOH)$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen, langen, farblosen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol nicht löslichen Nadeln ab. *Benzoyl-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4[-NH(COC_6H_5), -OCH_2COOH]$, durch Behandeln der Amidosäure in ziemlich verdünnter alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt in kleinen, büschelig gruppirten, bei 194 bis 195° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem Alkohol leicht löslichen Nädelchen. Die in gleicher Weise durch Behandeln der Amidosäure in alkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_6H_4[-NH(COCH_3), -OCH_2COOH]$, bildet lange, glänzende, farblose, bei 175 bis 176° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Aether wenig lösliche Nadeln. Sie besitzt zwar antipyretische Eigenschaften, aber doch nicht in dem Mafse wie das ihr nahestehende Phenacetin. Ihr *Natriumsalz* krystallisirt in langen, weifsen Nadeln. — Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs das o-Nitrophenol sich gegen Chloressigsäureäther ebenso verhält wie das p-Nitrophenol. Der bei der Einwirkung von Chloressigsäureäther auf trockenes o-Nitrophenolnatrium gewonnene *o-Mononitrophenoxylessigsäure-Aethyläther* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, hellgelben, bei 46 bis 47° schmelzenden Nadeln und wird durch Erwärmen mit concentrirtem Alkali zu der blafsgelbe, fächerartig

gruppirte, bei 156 bis 157° schmelzende Nadeln bildenden *o-Mononitrophenoxylessigsäure* verseift. *Wt.*

Curtis C. Howard[1]) stellte *p-Amidophenoxylessigsäure* und Derivate derselben dar. Er erhielt die p-Amidophenoxylessigsäure durch Verseifung der p-Acetamidophenoxylessigsäure, welche einmal durch Reduction von p-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinn und Eisessig und ferner auch durch Umsetzung von p-Acetamidophenolnatrium mit monochloressigsaurem Natrium gewonnen wurde. p-Nitrophenoxylessigsäure (20 g) wurde in Eisessig (150 g) gelöst, die Lösung mit granulirtem Zinn (36 g) versetzt, nachdem das Zinn gröfstentheils in Lösung gegangen, etwa die Hälfte des Eisessigs abdestillirt, der Rückstand mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibende p-Acetamidophenoxylessigsäure aus Wasser umkrystallisirt. Ebenso wurde p-Acetamidophenol (15 g) mit Monochloressigsäure (10 g) gemischt, mit einer Lösung von Aetznatron (8 g) in circa 100 ccm Wasser einige Stunden gekocht, aus dem Reactionsgemisch die p-Acetamidophenoxylessigsäure mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Auf solche Weise wird die *p-Acetamidophenoxylessigsäure*, $C_2H_3O-NH-C_6H_4O-CH_2COOH.H_2O$, in langen, feinen, weifsen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslichen, im wasserfreien Zustande bei 174° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch mehrstündiges Kochen mit der fünffachen Menge 20 proc. Salzsäure wird sie in die *p-Amidophenoxylessigsäure*, $NH_2C_6H_4O$ $CH_2COOH.H_2O$, übergeführt, welche prismatische, in Wasser schwer lösliche, über 300° schmelzende Krystalle bildet. Die *salzsaure p-Amidophenoxylessigsäure*, $NH_2C_6H_4OCH_2COOH.HCl$, aus welcher die freie Säure mittelst Natriumacetat abgeschieden wird, krystallisirt in feinen, weifsen, in Wasser sehr leicht, in wässeriger Salzsäure ziemlich schwer löslichen Nadeln. Durch Behandeln mit cyansaurem Kali geht sie in das flache, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, bei 195° schmelzende Prismen darstellende *p-Phenoxylessigsäurecarbamid*, $NH_2CONHC_6H_4OCH_2COOH$, über, welches den süfsen Geschmack des p-Phenetolcarbamids (Dulcins) nicht besitzt und sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und sehr leicht in siedendem Alkohol löst. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung erhält man das *p-Phenoxyl-*

---

[1]) Ber. 30, 545.

essigsäureäthyläthercarbamid, $NH_2CONHC_6H_4OCH_2COOC_2H_5$, in kleinen, weifsen, wasserfreien, bei 148° schmelzenden, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich reichlich löslichen Nadeln. Das *p-Phenoxylessigsäurehydrazin*, $NH_2NHC_6H_4OCH_2COOH.H_2O$, endlich wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco dargestellt. Das *salzsaure Salz* bildet eine weifse, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse. Durch Behandeln desselben in concentrirt wässeriger Lösung mit Natriumacetat erhält man das freie Hydrazin in kleinen, weifsen, sich bald gelb färbenden, bei 146° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslichen Krystallen. *Wt.*

Curtis C. Howard[1]) beschrieb im Weiteren[2]) einige *Derivate der p-Amidophenoxylessigsäure*, und zwar zuerst einige Abkömmlinge des von ihm schon (l. c.) beschriebenen p-Phenoxylessigsäurehydrazins. Er erhielt das *Benzyliden-p-Phenoxylessigsäurehydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, durch Versetzen des in Alkohol suspendirten Hydrazins mit etwas mehr als der 1 Mol. entsprechenden Menge Benzaldehyd in grünlich gelben, bei 158° schmelzenden Blättchen. Der aus dem p-Phenoxylessigsäurehydrazin in der üblichen Weise mittelst dioxyweinsauren Natriums dargestellte *tartrazinartige Farbstoff* $C_{20}H_{18}N_4O_{10}$ ist von orangerother Farbe, schmilzt bei 242°, ist in Wasser äufserst schwer löslich und färbt Wolle im sauren Bade in kräftigen tartrazinähnlichen Tönen. Das durch Behandeln des p-Phenoxylessigsäurehydrazins mit etwas mehr als der 1 Mol. entsprechenden Menge Acetessigäther in alkoholischer Lösung gewonnene *p-Phenoxylessigsäuremethylpyrazolon*, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, krystallisirt in sehr feinen, weifsen, bei 211° schmelzenden Nadeln. Der *Methyläther* der Verbindung und ebenso das dem Antipyrin entsprechende Methylirungsproduct wurden nur in Form von in Wasser äufserst leicht löslichen Oelen erhalten, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Die beim Nitriren der p-Acetamidophenoxylessigsäure mit rauchender Salpetersäure unter starker Kühlung mit Eis entstehende *o-m-Dinitro-p-acetamidophenoxylessigsäure*, $C_{10}H_9N_3O_8$, bildet in heifsem Wasser schwer lösliche, feine, schwach gelbliche, bei 205° schmelzende Kryställchen und wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *Anhydrid des μ-Methyl-m-amido-p-phenoxylessigsäureimidazols*, $C_{10}H_9N_3O_2$, übergeführt, welches glänzende, farblose, bei 243° schmelzende, in Wasser ziemlich schwer, in Aether sehr schwer,

[1]) Ber. 30, 2103. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

in Alkohol leicht lösliche Blättchen darstellt, sich in Aetzalkalien löst, durch salpetrige Säure nicht verändert wird und mit Säuren beständige Salze giebt, deren charakteristischstes das in Wasser äufserst schwer lösliche salpetersaure Salz ist (1 Thl. löst sich bei 15° in 750 Thln. Wasser). Beim Nitriren der p-Amidophenoxylessigsäure in viel concentrirter Schwefelsäure mit der für 1 Mol. berechneten Menge Kaliumnitrat bei Temperaturen unterhalb 5° erhält man die *o-Nitro-p-amidophenoxylessigsäure*, $C_8H_8N_2O_5$, in bräunlich gelben, prismatischen, bei 196° schmelzenden Krystallen. Durch Zinn und Salzsäure wird dieselbe in das weifse, feine, bei 225° schmelzende, Prismen darstellende *o-p-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid*, $C_8H_8N_3O_2$, übergeführt, welches sich als diazotirbar erwies, mit o-Diketonen nicht reagirt, mit Säuren beständige Salze bildet, aber auch sich in ätzenden Alkalien löst. Der *p-Amidophenoxylessigsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{13}NO_3$, wurde endlich in langen, farblosen, bei 58° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol äufserst leicht, in Petroläther schwerer löslichen Prismen und das *p-Acetamidophenoxylessigsäure-Phenetidid*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, durch Erhitzen molekularer Mengen der Säure und von p-Phenetidin anfangs in alkoholischer Lösung und dann nach dem Verdunsten des Alkohols auf 160°, in weifsen, mikroskopischen, bei 198° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen Krystallen gewonnen. *Wt.*

J. A. Widtsoe. Ueber die Oxime der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure[1]). — Während Hill und Cornelison[2]) nachgewiesen hatten, dafs die Methylester der Mucochlorsäure und Mucobromsäure im Gegensatz zu den freien Säuren nicht mit Hydroxylamin reagiren, fand Widtsoe bei der Untersuchung der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure, dafs hier die Methylester der beiden Säuren, ebenso wie die Säuren selbst, mit Hydroxylamin reagiren, wodurch sicher festgestellt ist, dafs diese Ester der Mucophenoxychlorsäure und Mucophenoxybromsäure die Aldehydgruppe enthalten, während es durch andere Versuche[3]) sehr wahrscheinlich gemacht ist, dafs die Mucochlorsäure und Mucobromsäure nicht die Aldehydgruppe enthalten, sondern die Constitution von Oxylactonen besitzen. Verfasser stellte *Mucophenoxybromoxim* dar nach dem von Hill und Cornelison (l. c.) angegebenen Verfahren, welches nur in

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 627—641. — [2]) Daselbst 16, 188, 277, 306. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 641—649, Fr. L. Dunlap: Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid und die correspondirenden Säuren.

so weit abgeändert wurde, dafs zur Lösung der Mucophenoxybromsäure 2 ccm 50 proc. Methylalkohols für jedes Gramm Säure verwendet wurden. Durch Behandeln einer neutralen Lösung des Oxims in Kalilauge mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3Ag$, als amorpher, voluminöser Niederschlag gewonnen, und durch Behandeln mit Jodmethyl in den *Methylester des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3CH_3$, übergeführt. Derselbe löst sich nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer in Aether, Methylalkohol und Chloroform, leichter in heifsem Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 150 bis 165° bezw. 168 bis 170° und erwies sich als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Mucophenoxybromsäure-Methyläther in alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindung. Dieser *Mucophenoxybromsäure-Methyläther*, $C_4H(OC_6H_5)BrO_3CH_3$, durch Behandeln von mucophenoxybromsaurem Silber mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, schmilzt bei 75 bis 76°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin und zersetzt sich sofort im directen Sonnenlichte, langsamer im zerstreuten Tageslichte. Während der Methylester des Mucophenoxybromoxims nicht durch Erhitzen des Oxims mit Methylalkohol erhalten werden kann, bildet sich der *Aethylester des Mucophenoxybromoxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrNO_3C_2H_5$, leicht beim Erhitzen von Mucophenoxybromoxim mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Derselbe krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen, flachen, seideglänzenden, bei 122 bis 124° schmelzenden Nadeln und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, sehr schwer in siedendem Ligroin. *Mucophenoxybromoximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte Lösung von Mucophenoxybromoxim in Methyl- oder Aethylalkohol bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur. Es bildet, aus Benzol krystallisirt, perlmutterglänzende, weifse Schüppchen, schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 121° oder bei 124 bis 126°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in Methylalkohol und Eisessig, und giebt beim Lösen in verdünnter Natronlauge Phenoxybrommaleïnimid vom Schmelzp. 140 bis 144° und Phenoxybrommaleïnsäureanhydrid vom Schmelzp. 90 bis 91°. Das *Phenoxybrommaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)BrNO_2$, welches auch beim mehrstündigen Erhitzen des Mucophenoxybrom-

oxims in alkoholischer Lösung auf 100° oder auch durch Kochen des Mucophenoxybromoxims in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erhalten wird, krystallisirt aus Benzol in grofsen, farblosen Tafeln, schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 144 bis 145° bezw. bei 148 bis 150° und löst sich leicht in Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und fast gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Mit 1 Mol. Methylalkohol krystallisirt es in langen Nadeln, welche bei 100° ihren Krystallalkohol verlieren. In verdünnten Alkalien löst es sich unter Bildung von Phenoxybrommaleïnsäure. Das *Silbersalz des Phenoxybrommaleïnimids*, $C_4(OC_6H_5)BrNO_2Ag$, bildet kleine, körnige, gelbliche Krystalle. Der *Methylester des Mucophenoxychloroxims*, $C_4H_2(OC_6H_5)ClNO_3$, entsteht nicht bei der directen Einwirkung von Methylalkohol auf das Oxim, wird aber beim Behandeln des Silbersalzes des Oxims mit Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Benzol in langen, seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt je nach der Art der Erhitzung bei 156° bis 160° oder bei 162 bis 166° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, leicht löslich in heifsem Benzol und Toluol. Er erwies sich als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Mucophenoxychlorsäure-Methyläther gewonnenen Verbindung. Dieser *Mucophenoxychlorsäure Methyläther*, $C_4H(OC_6H_5)ClO_3CH_3$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf mucophenoxychlorsaures Silber dargestellt, bildet bei 59° schmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Das beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine gut gekühlte, methylalkoholische Lösung von Mucophenoxychloroxim entstehende *Mucophenoxychloroximanhydrid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, krystallisisrt aus Schwefelkohlenstoff in grofsen, biegsamen, perlmutterglänzenden, bei 96 bis 98° schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Schuppen. Beim Erhitzen mit Wasser, oder in stark saurer alkoholischer Lösung verwandelt es sich in das isomere *Phenoxychlormaleïnimid*, $C_4H(OC_6H_5)ClNO_2$, welches auch durch mehrstündiges Erhitzen des Mucophenoxychloroxims in alkoholischer Lösung auf 100° erhalten wird. Dieses Phenoxychlormaleïnimid löst sich fast nicht in Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, krystallisirt in abgeplatteten, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit Wasser in das saure Ammoniumsalz der Phenoxychlormaleïnsäure übergeführt.

Ebenso wie das Phenoxybrommaleïnimid krystallisirt auch das Phenoxychlormaleïnimid aus Methylalkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol. *Wt.*

C. Häufsermann und G. Bauer[1]) berichteten im Verfolg ihrer Untersuchungen[2]) über *einige Abkömmlinge des Phenyläthers.* Sie erhielten den *p-Dioxyphenyläther*, $C_{12}H_{10}O_3$, durch längeres Kochen der mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzten salzsauren Lösung des p-Diaminophenyläthers und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in weifsen, bei 160 bis 161° schmelzenden, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht löslichen Schüppchen. Der *2-2'-Diaminophenyläther*, $C_{12}H_{12}N_2O$, wurde durch Reduction des 2-2'-Dinitrophenyläthers mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in farblosen, bei 60° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol weniger leicht löslichen Nädelchen gewonnen. In saurer Lösung mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt, liefert er eine mit den gebräuchlichen Azocomponenten gelbe bis rothe Farbstoffe gebende Tetrazoverbindung. Das *salzsaure Salz*, $(C_6H_4NH_2)_2O.2HCl$, bildet feine, weifse, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. *2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure*, $C_{13}H_9NO_5$, durch drei- bis vierstündiges Erhitzen des Kaliumsalzes (1 Thl.) der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure mit in Phenol (4 Thln.) gelöstem Phenolkalium (2 Thln.) im Oelbade auf 140° dargestellt, wird aus Toluol krystallisirt in weifsen undeutlichen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol und Toluol etwas weniger leicht löslichen Kryställchen erhalten, welche auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Krystalltoluol enthalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_5OC_6H_3(NO_2)COO]_2Ba$, krystallisirt aus Wasser in feinen, weifsen, in siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol etwas leichter löslichen Schüppchen. Die auf analoge Weise aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzoësäure dargestellte *4-Nitro-2-phenyläthercarbonsäure* fällt aus der heifsen, wässerigen Lösung in Form von weifsen, undeutlichen, bei 171 bis 172° schmelzenden Kryställchen aus. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen, weifsen Nadeln. Die aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfosäure gewonnene *2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure*, $C_{12}H_9NSO_6$, bildet, aus Benzol krystallisirt, weifse, bei 89 bis 90° schmelzende, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in heifsem Benzol weniger leicht lösliche Schuppen. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5OC_6H_3(NO_2)SO_3K$, krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen, weifsen Blättchen und das *Baryumsalz* aus Wasser in

[1]) Ber. 30, 738. — [2]) JB. f. 1896, S. 1145.

kleinen Spiefsen. Die aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure erhaltene *4-Nitro-2-phenyläthersulfosäure* endlich fällt aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung in Form feiner, weifser, bei 220° schmelzender, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Nadeln aus. *Wt.*

H. Schoepp. Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochemischem Wege[1]. — Die Mischung wird nach Angabe des Verfassers in möglichst wenig concentrirter Salzsäure gelöst und wird dann mit dieser Lösung der nachstehende Gang eingeschlagen. A) Zu einem Tropfen der Lösung giebt man etwas gesättigte Bromnatriumlösung und einen Krystall chlorsaures Kalium, wodurch ein amorpher Niederschlag entsteht. Nach ca. einer Minute fügt man einen Tropfen 20 proc. Alkohols hinzu. Es scheiden sich zahlreiche Nadeln ab — Antifebrin. — B) 1. Zu einem Tropfen der obigen Lösung giebt man Jodjodkalium. Es entsteht ein amorpher Niederschlag, der sofort mit einem Tropfen Wasser aufzunehmen ist. Der hierbei in Wasser nicht lösliche Theil des Niederschlages verwandelt sich in braune vierkantige Blättchen — Exalgin. 2. Eine kleine Menge des trockenen Gemisches trägt man in einen Tropfen concentrirter Jodwasserstoffsäure, wobei braunrothe vierkantige oder rautenförmige Blättchen entstehen. Exalgin. 3. In einen Tropfen eines Gemisches gesättigter Jodwasserstoffsäure und Goldchloridchlorwasserstoffsäure trägt man eine kleine Menge des trockenen Gemisches. Braune vierkantige Blättchen zeigen Exalgin an. — C) 1. Einen Tropfen 20 proc. Alkohols und einen Krystall chlorsaures Kalium setzt man zu einem Tropfen der salzsauren Lösung. Es tritt zunächst eine leichte Trübung, dann Abscheidung von Krystallrosetten ein — Phenacetin. 2. Schöne hellgelbe Nadeln entstehen, wenn man zu einem Tropfen der Lösung etwas gesättigte Jodnatriumlösung fügt — Phenacetin. 3. In einen Tropfen Jodwasserstoffsäure bringt man etwas von dem trockenen Gemenge. Es entstehen hellgelbe Nadeln — Phenacetin. — D) 1. Salzsaure Lösung giebt mit Kaliumdichromat entweder nach einiger Zeit oder nach dem Erwärmen kreuzförmige Krystalle — Methacetin. 2. Ferrocyankalium zur Lösung gebracht, bildet gelbe Kuben — Methacetin. 3. Gesättigte Bromnatriumlösung und ein Krystall chlorsaures Kalium geben mit der Lösung beim Austrocknen auf dem Mikroexsiccator kreuzförmige Krystalle — Methacetin. *Tr.*

M. Hazard-Flamand, Boulogne, Seine. Darstellung von

[1] Pharm. Zeitg. 42, 106.

Orthochlorphenol. Franz. Pat. Nr. 265 901 [1]). — Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Chlor auf Phenol bei 40 bis 50°, wobei sich nur o- und p-Chlorphenol bilden. Die Bildung des p-Chlorphenols wird dadurch vermieden, dafs die Parastellung im Phenolmolekül durch leicht abspaltbare Gruppen, wie die Sulfogruppe, besetzt wird. So kann die aus Phenol und Schwefelsäure bei 105 bis 110° leicht darstellbare Phenol-p-sulfosäure in essigsaurer Lösung chlorirt und aus der erhaltenen Chlorphenolsulfosäure die Sulfogruppe im Autoclaven bei Gegenwart von Wasser wieder abgespalten werden. *Se.*

A. Piutti. Ueber ein o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid. [Bromopyrantin] [2]). — Um zu prüfen, wie sich die pharmakologische Wirkung des Pyrantins, p-Aethoxyphenylsuccinimids,

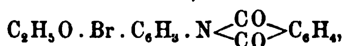


$$C_2H_5O\,.\,C_6H_4\,.\,N{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4,$$

durch den Eintritt von Brom abändere, wurde durch Einwirkung von Brom auf das Imid in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur das *Brom-p-äthoxyphenylsuccinimid* dargestellt, welches farblose, bei 150 bis 151° schmelzende Nadeln bildet, die sich leicht in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, wenig in Wasser und in Aether lösen. Die Constitution dieser Verbindung, welche das Brom in o-Stellung zur Aethoxylgruppe enthält, wurde, wie folgt, festgestellt. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure am Rückflufskühler bildet sich Bernsteinsäure und *o-Brom-p-phenetidinhydrochlorid*, glänzende Blättchen, welche sich unter Violettfärbung bei 256 bis 257° zersetzen. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Salz in langen, platten, schwach rosa gefärbten Nadeln. Mit Eisenchlorid und Salzsäure giebt es die violette Indophenolreaction; mit Kaliumchromat oder Bichromat, auch mit Ferrocyankalium entstehen wenig lösliche, gut krystallisirende Salze, die durch Ueberschufs des Reagens leicht oxydirbar sind. Aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorids wird durch Soda das *o-Brom-p-phenetidin* als braunes Oel abgeschieden, welches unter 25 mm Druck bei 200° übergeht und krystallinisch erstarrt. Aus Aether bildet die Base grofse, wenig gefärbte Tafeln vom Schmelzp. 47,2 bis 47,5° [Hodurek 46°] [3]), welche von E. Scacchi krystallographisch untersucht worden sind. Von dieser Base wurden das Bromhydrat, das Sulfat, das Oxalat und das Succinylderivat,

[1]) Chemikerzeit. 21, 855. — [2]) Ber. 30, 1170—1174. — [3]) Dieser JB., S. 1897; vgl. die abweichenden Angaben von Staedel: JB. f. 1883, S. 892.

welches wie die ursprüngliche Verbindung bei 150 bis 151° schmolz, dargestellt. Das *Phtalsäurederivat*,



$$C_2H_5O.Br.C_6H_3.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4,$$

entsteht durch Erhitzen von o-Brom-p-phenetidin mit Phtalsäureanhydrid auf 200°. Farblose Nadeln aus Essigsäure vom Schmelzp. 195 bis 196°. Es entsteht auch direct durch Einwirkung von Brom auf das p-Aethoxyphenylphtalimid. — *o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinaminsäure*, $C_2H_5O.Br.C_6H_3.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$, wird durch Salzsäure aus der Lösung des o-Brom-p-äthoxyphenylsuccinimids in wässerig-alkoholischer Kalilauge gefällt. Weifse, bei 149 bis 150° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Chloroform und Aether wenig löslich sind. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}NBrO_4Ag$, ist ein krystallinischer voluminöser Niederschlag. — Durch Bromirung des p-Nitrophenetols wurde das *o-Brom-p-nitrophenetol* in langen, bei 98° schmelzenden Prismen erhalten, welche bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure o-Brom-p-phenetidinhydrochlorid lieferten. Das letztere stimmte mit dem oben erwähnten Präparat in allen seinen Eigenschaften überein. — Nach C. Gioffredi zeigt das Hydrochlorid des o-Brom-p-phenetidins gegenüber dem Phenacetin und dem Pyrantin höheres toxisches Vermögen. Es wirkt energisch auf Blut, indem es das Oxyhämoglobin in Metahämoglobin umwandelt. Das Brompyrantin ist wahrscheinlich in Folge seiner Unlöslichkeit ziemlich wirkungslos. *Hr.*

Nach dem der Société chimique des Usines du Rhône[1]) anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Nitrophenol und aromatischen Nitrosulfosäuren* werden in die Phenoläther aromatischer Sulfosäuren zwei Nitrogruppen eingeführt, und die so entstehenden Dinitroderivate mittelst kaustischer Alkalien verseift. Die das Ausgangsmaterial bildenden Phenoläther werden aus den Phenolaten mit aromatischen Sulfochloriden erhalten. So entsteht aus dem Phenoläther der p-Toluolsulfosäure ein Dinitroderivat, welches bei der Verseifung *p-Nitrophenol* und *o-Nitro-p-toluolsulfosäure* liefert. *Wt.*

A. Rymsza. Zum Nachweis der Pikrinsäure und zur Unterscheidung von Dinitrokresolkalium [Safransurrogat][2]). — Nach längerem Maceriren des Objectes mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol verdünnt und

[1]) Patentbl. 18, 205; D. R.-P. Nr. 91314. — [2]) Inaug.-Diss. Dorpat; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 36, 813—814.

24 Stunden bei 50 bis 60° digerirt. Das Filtrat wird nach Verdunsten des Alkohols mittelst Petroläther entfettet, und nach Zusatz von Salzsäure mit Aether extrahirt. Im Verdunstungsrückstande wird auf Pikrinsäure geprüft 1. durch die Isopurpursäure-Reaction, 2. durch die Pikraminsäure-Reaction, 3. durch ammoniakalische Kupferlösung (gelbgrüner charakteristischer Niederschlag), 4. Färbung von Wolle. Salzsäure und Zinnchlorür geben nach Zusatz von Ammoniak mit Dinitrokresol kirschrothe, mit Pikrinsäure braunrothe Färbungen. Dinitrokresolkalium wird mit Zink und Salzsäure hellroth, Pikrinsäure erst blau, dann braungrünlich. *Bl.*

H. Verwer. Studien über Aluminate und Pikrate [1]. — Die optischen Eigenschaften der Lösungen von Pikraten, welche molekulare Mengen Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff (Anthracen, Phenanthren, Reten) enthalten, sowie auch die in Lösungen vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen stehen im Einklang mit der Annahme, dafs bei Auflösung der Pikrate weitgehende Dissociation erfolgt ist. Die Pikrinsäure scheint ebenso wie mit ausgesprochenen Basen auch mit zahlreichen anderen Substanzen, insbesondere Alkoholen, zu farbigen Verbindungen sich vereinigen zu können, wogegen eine Zusammenlagerung von Säuren mit Pikrinsäure nicht stattfindet. Die Färbungen, welche Lösungen von Pikrinsäure in Wasser und Alkohol im Gegensatz zu den Lösungen in Chloroform und in Aether aufweisen, ermöglichen es, die Anwesenheit von Wasser und Alkohol im Aether zu erkennen und den Alkoholgehalt in Chloroform zu bestimmen. *Hr.*

Th. Zinke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenole und o-Diamine [2]. — Unter Bezugnahme auf frühere Untersuchungen [3] giebt Verfasser zunächst eine Uebersicht über die bis jetzt erlangten Resultate. Siehe auch diesen JB., S. 1441, 1443, 1446 und folgendes Ref. *Kb.*

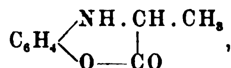
Fr. Hodes. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o-Diamidopseudocumol [4]. — Das o-Diamidopseudocumol [5] wurde wie die anderen Diamine mit Chlor behandelt. Das Reactionsproduct war aber flüssig. Dieses Oel konnte wohl mit Zinnchlorür zu *1-4-5-Trimethyl-6-chlorbrenzcatechin* reducirt werden, dagegen waren die an den anderen Ketochloriden beobachteten Reactionen mit Soda oder Chlorkalklösung hier nicht eingetreten. Das Brenzcatechin-

[1] Diss. Erlangen 1896; Ref.: Ann. Phys. Bleibl. 21, 228. — [2] Ann. Chem. **296**, 135—158. — [3] JB. f. 1888, S. 1447; f. 1889, S. 1385; f. 1890, S. 1181; Ber. **21**, 2719; **22**, 486; **23**, 812, 2200; **26**, 2104; **27**, 3364. — [4] Ann. Chem. **296**, 216—219. — [5] JB. f. 1885, S. 905; Ber. **18**, 1145.

derivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen und schmilzt bei 131 bis 132°. Die Acetverbindung, farblose Blättchen, schmilzt bei 162 bis 163°. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus dem Brenzcatechinderivat das 1-4-5-6-Trimethylchlor-o-chinon, dunkelrothe Krystalle, Schmelzp. 96 bis 97°. *Kb.*

H. R. Vidal. Darstellung von Paraamidophenol. Franz. Pat. Nr. 264 511 [1]). — Die verunreinigenden Nebenproducte, die bei der Reduction von *Oxyazobenzol* oder *p-Nitrophenol* durch Schwefelnatrium aufser *p-Amidophenol* entstehen, bilden sich nicht, wenn das Schwefelnatrium mit einer gewissen Menge Natronlauge versetzt wird. Ebenso lassen sich *o-Nitrophenol*, sowie *1-2-4-* und *1-2-6-Dinitrophenol* durch Schwefelnatrium und Natronlauge zu den entsprechenden Aminen reduciren. *Se.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXIII. Ortho- und Paraamidophenol [2]). — Um bei der Einwirkung von α-Bromfettsäureestern auf o-Amidophenol die Oxydation dieses zu verhindern, wurde dem Reactionsgemisch Natriumsulfit zugesetzt. Verläuft die Reaction normal, so kann sie entweder zu o-Hydroxyanilinosäureester führen oder unter Ringschlufs stattfinden. Bei Einwirkung von Brompropionsäureester fand die Reaction im letzteren Sinne statt, indem *Methylphenmorpholon*,



entsteht. Dieses krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 109 bis 111° und ist schwer löslich in kaltem Wasser, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Aus α-Brombuttersäureester und o-Amidophenol wurde *o-Hydroxyanilinobuttersäureester*, $OH.C_6H_4.NH.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$, vom Schmelzp. 81° erhalten. Bei dem α-Bromisobuttersäureester verläuft die Reaction abnorm, indem *Isobutyr-o-aminophenol*, $(CH_3)_2.CH.CO.NH.C_6H_4.OH$ oder $(CH_3)_2.CH.CO.O.C_6H_4.NH_2$, entsteht. Weil die Verbindung in kalter Alkalilauge unlöslich ist, dürfte die zweite Formel den Vorzug verdienen. Die Verbindung stellt trikline Tafeln und Säulen dar, die aus Aether umkrystallisirt bei 112 bis 115° schmelzen und in heifsem Wasser, heifsen verdünnten Mineralsäuren, Benzol u. a. löslich sind. Aus p-Amidophenol wurden erhalten: *p-Hydroxyanilinopropionsäureester* (Schmelzp. 86°), *p-Hydroxyanilinobuttersäureester* (Schmelzp. 59,5°) und *p-Hydroxy-*

[1]) Chemikerzeit. 21, 653. — [2]) Ber. 30, 2926—2930.

anilinoisobuttersäureester, welcher nach häufigem Umkrystallisiren bei 91 bis 91,5° schmilzt. Möglicher Weise entsteht bei der Reaction im letztgenannten Falle in Folge intermolekularer Umlagerung ein Gemenge der α- und β-Verbindung. *Ht.*

Ludwig Paul. Ueber Metol[1]). — Das im Handel als photographischer Entwickler bekannte Metol ist das Sulfat des Monomethyl-p-amidophenols. Nach den Angaben des Patentes zur Darstellung aus Chlormethyl und p-Amidophenol erhält man es jedoch nicht. Das durch Reduction des p-Nitrophenols mittelst Eisen und Salzsäure leicht zu erhaltende p-Amidophenol wurde unter den verschiedensten Bedingungen zu methyliren gesucht. Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Druck auf die Base hatten keinerlei Erfolg, Einwirkung von Chlormethyl dagegen — das bequem durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine gesättigte Lösung von Chlorzink in Methylalkohol erhalten wurde — unter 10 Atm. Druck im Autoclaven führte zu einem aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 223 bis 224° krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich ein Anlagerungsproduct von Chlormethyl an Methyl-p-amidophenol ist von der Formel $HO.C_6H_4N(CH_3)_3Cl$. In glatter Weise entsteht dagegen die gesuchte Base aus dem p-Oxyglycin, der p-Oxyphenylamidoessigsäure, beim Erhitzen auf 220° unter Kohlensäureabspaltung. Die Säure wird durch Kochen von p-Amidophenol und Monochloressigsäure in wässeriger Lösung erhalten und dann einfach bis zum vollständigen Schmelzen auf etwa 245° erhitzt; dann hat sie sich vollständig in die Base umgewandelt. *Ldt.*

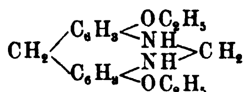
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diacetyl-p-äthyl- und -methylamidophenol. D. R.-P. Nr. 93 307[2]). — Die Einführung einer zweiten Acetylgruppe in die betreffenden Monoacetylverbindungen geschieht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Das *p-Diacetyläthylamidophenol* bildet Blättchen vom Schmelzp. 57 bis 58°, das *p-Diacetylmethylamidophenol* Prismen vom Schmelzp. 97 bis 98°. *Se.*

Joh. Rud. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd. D. R.-P. Nr. 90487[3]). — Durch mehrstündiges Kochen in schwach saurer Lösung condensirt man o-Sulfobenzaldehyd mit Alkyl-m-amidophenolen zu dihydroxylirten Alkyldiamidotriphenylmethanmono-

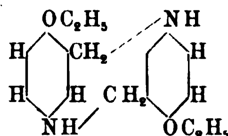
[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 171—174. — [2]) Patentbl. 18, 574. — [3]) Daselbst, S. 106.

sulfosäuren. Aus letzteren Producten werden durch intramolekulare Wasserabspaltung, mit Hülfe von wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Derivate des Triphenylmethanoxyds gebildet, die dann durch Oxydation in wässeriger Lösung in Farbstoffe übergehen. Die neuen Farbstoffe stehen zu den Rhodaminen in naher Beziehung, sie enthalten an Stelle der Carboxylgruppe in den Rhodaminen eine Sulfogruppe; sie färben Wolle und Seide blauroth. Die Alkaliechtheit der Farbstoffe ist die gleiche, wie die der Rhodamine. *Kb.*

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Phenetidin und p-Anisidin in saurer Lösung[1]). — Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf salzsaures p-Phenetidin erzeugt einen rothen gallertartigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, mittelst Alkalien eine Base freigiebt, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 140° auskrystallisirt; sie ist in Wasser nicht, in Aether schwer löslich und bildet zwei Chlorhydrate, eines mit 2 Mol. Salzsäure vom Schmelzp. 122° und ein zweites mit 1 Mol. Salzsäure vom Schmelzp. 193°, das sich auch aus dem ersteren bildet. Der Körper hat die empirische Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Das Salicylat der Base hat die Eigenschaft, Zunge und Zahnfleisch gefühllos zu machen. Sie dürfte die Constitution



oder auch



haben. p-Anisidin liefert bei gleicher Behandlung zwei isomere Basen der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}N_2O_2$, von denen die eine leichter in Alkohol lösliche, atlasglänzende Blätter vom Schmelzp. 122° bildet, die andere bei 170° schmilzt. Ihre Chlorhydrate schmelzen bei 210 resp. 112°. *Ldt.*

Ernst Täuber. Darstellung von Lactyl-ω-chlor-p-phenetidin und -brom-phenetidin. D. R.-P. Nr. 90412[2]). — p-Amidophenol wird zunächst lactylirt (siehe D. R.-P. Nr. 85988) und dann mit Aethylenchlorid resp. -bromid ätherisirt. Das so erhaltene Chlor-

[1]) Chemikerzeit. 21, 395—396. — [2]) Patentbl. 18, 57.

derivat, $C_3H_5O_2NHC_6H_4OCH_2CH_2Cl$, hat den Schmelzp. 112 bis 113°, das Bromderivat einen solchen von 114 bis 115°. Die Körper sollen von therapeutischem Werthe sein. *Ldt.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Lactyl-p-phenetidid. D. R.-P. Nr. 90595 [1]). — Das *Lactyl-p-phenetidid* [2]) kann auch so dargestellt werden, dafs man durch Erhitzen von p-Amidophenol mit Milchsäure zunächst das p-Lactylamidophenol herstellt und dieses in Form seiner Salze mit Halogenäthyl umsetzt. *Sd.*

W. Vaubel. Zur Kenntnifs des im Kerne bromirten Phenacetins [3]). — Das früher beschriebene Bromphenacetin [4]) geht durch Kochen mit Kalilauge oder mit Säuren in eine feste Base vom Schmelzp. 20° über. Diese ist also nicht identisch mit dem von Staedel [5]) dargestellten Monobrom-p-phenetidin, wie früher auf Grund der falschen Beobachtung, dafs das Verseifungsproduct des Bromphenacetins flüssig sei, angenommen wurde. Wird die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man ein dickflüssiges Oel von eigenartigem Geruch, welches im Stande ist, noch weiteres Brom aufzunehmen. Das Monobromphenacetin besitzt demnach wahrscheinlich folgende Constitution: $C_6H_3 . NH(C_2H_3O) . Br . OC_2H_5$ [1:2:4]. *Hr.*

O. Hodurek. Ueber die Constitution eines Bromphenacetins [6]). — In der Chemischen Fabrik vorm. Hofmann u. Schoetensack wurde ein *Bromphenacetin* gewonnen, indem zu einer Lösung von Phenacetin in einer Mischung von Eisessig und concentrirter Salzsäure Bromnatronlauge (erhalten durch Eintragen von Brom in heifse Natronlauge) so lange zufliefsen gelassen wurde, bis bleibende Bromreaction sich zeigte. Das gereinigte Product schmilzt bei 107°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Bei sechsstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade wird es übergeführt in das *Hydrochlorid des o-Brom-p-phenetidins*, $C_6H_3 . (\overset{1}{O}C_2H_5)\overset{2}{Br}(N\overset{4}{H_2} . HCl)$ [7]), das gegen Wasser beständig ist. Die freie Base, *o-Brom-p-phenetidin*, wird durch Natronlauge aus dem Salz als röthlich gefärbtes Oel abgeschieden, welches unter 20 mm Druck bei 189° farblos übergeht und beim Erkalten erstarrt. Es schmilzt bei 46°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung reducirt Silbernitrat- und Platinchloridlösung

---

1) Patentbl. 18, 117. — 2) Daselbst 17, 288. — 3) J. pr. Chem. [2] 55, 217—219. — 4) Daselbst [2] 52, 421. — 5) JB. f. 1883, S. 892. — 6) Ber. 30, 477—480. — 7) JB. f. 1883, S. 890.

schon in der Kälte. Das *Sulfat* ist in Wasser und Alkohol leicht, in Schwefelsäure schwer löslich. Das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_8H_{10}NBrO.HCl + HgCl_2$, ist in Wasser schwer löslich, und färbt sich beim Kochen mit Wasser und an der Luft gelblich. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Base entsteht das bereits bekannte *o-Brom-p-phenetol* [1]) vom Siedep. 222 bis 226°, aus welchem durch Einwirkung von Salzsäure bei 180 bis 190° *o-Bromphenol* erhalten wurde. — Bromphenacetin wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 170° in *Diacetyl-o-brom-p-phenetidin*, $C_6H_3 . \overset{1}{O}C_2H_5 . \overset{2}{Br} . N(CH_3\overset{4}{C}O)_2$, übergeführt, weifses krystallinisches Pulver, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, wird durch Kochen mit Natronlauge wieder in die Monacetylverbindung zurückverwandelt, schmilzt bei 90°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) auf 130 bis 140° wird das Bromphenacetin in das *Hydrojodid des o-Brom-p-aminophenols* übergeführt, gelbliche, in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien leicht lösliche Blättchen, deren Lösung stark reducirende Eigenschaften besitzt. Durch Umsetzung des Hydrojodids mit Quecksilberchlorid wird das *Hydrochlorid des o-Brom-p-aminophenols*, ein sehr unbeständiger Körper, erhalten. Das *o-Brom-p-aminophenol* schmolz bei 155°, genau wie sein *Acetylderivat*. *Hr.*

E. Täuber. Holocaïn [2]). — Dieser Körper ist *p-Diäthoxyäthenyldiphenylamidin* (?) [3]) und entsteht aus molekularen Mengen von Phenacetin und p-Phenetidin unter Austritt von Wasser. Das Holocaïn ist eine in Wasser unlösliche Base, vom Schmelzp. 121°, welche gut krystallisirende, wasserlösliche Salze bildet. Das Hydrochlorid, das in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur zu 2,5 Proc. löslich ist, soll als locales Anästheticum in der Augenheilkunde angewandt werden. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter und reagirt neutral. *Hr.*

Adrian. Rasche Bestimmung von Guajacol und Handelskreosoten [4]). — Die Lösung von $^1/_2$ g in 1 Liter etwas alkoholhaltigem Wasser färbt sich auf Zusatz einer 1 proc. Natriumnitritlösung klar orangeroth bei reinem Material, bis trüb braunroth

---

[1]) Ber. 27, 261. — [2]) Therap. Monatsh. 11, 216—217; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1100. — [3]) Im Referat ist ein ganz unverständlicher Ausdruck angegeben. — [4]) Monit. scientif. [4] 11, II, 106; complément „Le Mercure". Vgl. Nouv. Remèdes 1897, 1, u. Pharm. Zeitg. 1897, S. 88; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 149.

bei unreinem. Durch Vergleich mit Typen von bekanntem Gehalt ist in wenigen Minuten eine Gehaltsbestimmung durchführbar. *Bl.*

Ed. Hirschsohn. Die Unterscheidung der verschiedenen Holztheere [1]). — Verfasser dehnt seine in den Jahren 1893, 1895 und 1896 in derselben Zeitschrift publicirten Untersuchungen auch auf den Espentheer aus, dessen Reactionen er mit den von Adolfi [2]) gefundenen übereinstimmend findet. In einer Tabelle stellt Verfasser das Verhalten von Tannentheer, Buchentheer, Wachholdertheer, Birkentheer und Espentheer zusammen und findet schliefslich folgenden systematischen Untersuchungsgang. I. Essigsäure von 95 Proc. löst vollkommen: A) Terpentinöl, Chloroform, Aether lösen vollkommen, der Petrolätherauszug wird mit verdünntem Kupferacetat geschüttelt grünlich — Tannentheer. B) Obige Lösungsmittel lösen unvollkommen; keine Reaction mit Kupferacetat — Buchentheer. — II. Essigsäure löst unvollkommen. A) Terpentinöl löst vollkommen. a) Anilin löst vollkommen; das Theerwasser wird mit Eisenchloridlösung roth — Wachholdertheer. b) Anilin löst unvollkommen, das Theerwasser wird durch Eisenchlorid grünlich — Birkentheer. B) Terpentinöl, Benzol, Chloroform, Aether, Olivenöl lösen unvollkommen — Espentheer. *Bl.*

Kalle u. Co. Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorirten Metakresols. D. R.-P. Nr. 90847 [3]). — Monosubstituirte Chlorderivate des m-Kresols erhält man nur, wenn man in hinreichender Verdünnung und bei niedriger Temperatur das Chlor zur Einwirkung bringt; man arbeitet in Eisessig-, Benzol- oder wässeriger Lösung. Das so erhaltene Monochlor-m-kresol krystallisirt aus Ligroin in grofsen, vollkommen geruchlosen Krystallen vom Schmelzp. 66° und Siedep. 235°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, warmem Glycerin und in Alkalien. Es soll therapeutischen Zwecken dienen. *Ldt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines im Benzolkern einfach chlorirten m-Kresols. D. R.-P. Nr. 93847 [4]). — *m-Kresol* [5]) wird esterificirt und der Ester chlorirt. *Se.*

P. Cazeneuve. Sur quelques sels et quelques dérivés de l'orthocrésol dinitré [6]). — Verfasser hat folgende Salze und Derivate dargestellt: Das Kaliumsalz des o-Dinitrokresols, $C_6H_2CH_3(1)OH(2)(NO_2)_2(3,5)$, durch Kochen der wässerigen Lösung des

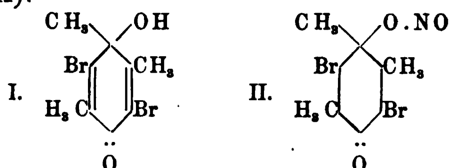
[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 211—212. — [2]) Arch. Pharm. 232, 321. — [3]) Patentbl. 18, 152. — [4]) Daselbst, S. 608. — [5]) Im Patentblatt statt, wohl in Folge eines Druckfehlers, „Chlor-m-Kresol". — [6]) Bull. soc. chim. 17, 204—206.

Kresols mit Kalilauge, orangefarbene Blättchen, in Wasser und Alkohol löslich. Das Ammoniaksalz, mit 1 Mol. Krystallwasser, goldgelbe feine Nadeln. Das Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure sein Ammoniak. Das Baryumsalz mit 2 Mol. Wasser, die es bei 100° verliert. Wasserhaltig ist es orange, wasserfrei dunkelroth. Das Kalksalz enthält 1 Mol. Krystallwasser und ist sonst dem Barytsalz ganz ähnlich. Die dunkelrothen wasserfreien Salze nehmen unter Hellerwerden Wasser auf. Das Acetylderivat ist weifs, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und schmilzt bei 95°. Wird leicht verseift. o-Amidonitrokresol, durch Reduction mit Schwefelammonium erhalten, krystallisirt aus Benzol in rothbraunen Nadeln vom Schmelzp. 165°. Es ist nicht sehr beständig. Es ist löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Diamidokresol entsteht durch Reduction des Dinitrokresols mit Zinn und Salzsäure. Das Chlorhydrat, $C_7H_5(NH_2)_2OH.2HCl$, bildet schwach gefärbte Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die freie Base konnte nicht erhalten werden. *Ldt.*

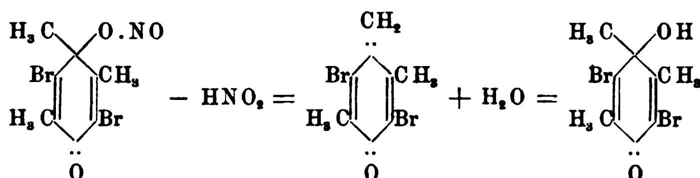
K. Auwers. Ueber eine Classe eigenthümlicher Nitrirungsproducte von Phenolen [1]). — Die früher beschriebene Bildung [2]) eigenthümlicher Nitroproducte aus Pseudocumenol und dessen Derivaten unter dem Einflufs starker Salpetersäure ist nicht auf dieses Phenol beschränkt, sondern findet auch bei anderen Phenolen statt, insbesondere bei Anhäufung von Bromatomen in der Molekel der Phenole. Die Nitrirung der bisher untersuchten vollständig bromirten Phenole verläuft äufserst glatt. So liefert z. B. das *asymmetrische Tribrom-m-xylenol* beim Verreiben mit starker reiner Salpetersäure, zweckmäfsig unter Eiskühlung, ein hartes körniges Pulver des *Nitroproductes*, $C_6(CH_3)_2Br_3ONO_2$, welches aus Aether und Ligroin in diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen gewonnen werden kann und bei 97° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt. Erhitzt man derartige Nitroproducte in hochsiedenden Mitteln (am besten in Eisessig) über 100°, so erhält man unter Entwickelung von Stickoxyden stickstofffreie Zersetzungsproducte in hervorragend schönen Krystallen. So liefert auf diese Weise das Nitrirungsproduct des Dibrompseudocumenols eine *Verbindung* der Formel $C_9H_{10}Br_2O_2$, welche bei 158 bis 159° schmilzt. Dieser Körper ist identisch mit einer Verbindung, welche Zincke [3]) durch Behandlung des Dibrompseudocumenols mit Salpetersäure, wahrscheinlich in der Wärme, dargestellt hat. Er ertheilt dem

[1]) Ber. 30, 755—759. — [2]) Ber. 29, 1105. — [3]) Ber. 28, 3125.

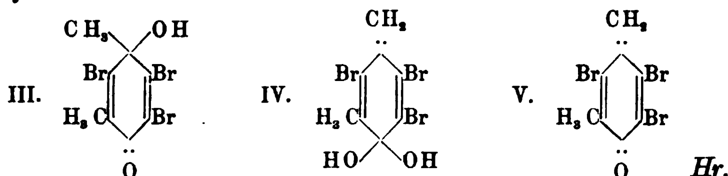
Körper die nachstehende Constitutionsformel (I), alsdann wäre das Nitrirungsproduct als der Salpetrigsäureester dieses Alkohols aufzufassen (II):



Dafs der Körper $C_9H_{10}Br_2O_2$ noch eine Hydroxylgruppe enthält, ergiebt sich daraus, dafs er eine *Monacetylverbindung* vom Schmelzp. 90 bis 95° zu liefern vermag. Die Zersetzung, welche das Nitrirungsproduct beim Erhitzen mit Eisessig erleidet, ist entweder als einfache Verseifung: $C_6(CH_3)_3Br_2(=O)O.NO + H.OH = C_6(CH_3)_3Br_2(=O)(OH) + HNO_2$, aufzufassen oder nach der folgenden Gleichung zu formuliren:



In gleicher Weise wird das oben erwähnte Nitrirungsproduct des asymmetrischen Tribrom-m-xylenols zersetzt. Die analoge stickstofffreie Verbindung schmilzt bei 173 bis 174°. Wird dieselbe aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, so erhält man ein nach der Formel $C_8H_7Br_3O_2$ zusammengesetztes, aus Ligroin dagegen ein um 1 Mol. wasserärmeres Product der Formel $C_8H_5Br_3O$. Das erstere dürfte nach Formel III. oder IV., das letztere nach Formel V. constituirt sein und als erster Vertreter der von Zincke gesuchten Methylenchinone anzusehen sein.



Hr.

Ch. Moureu und A. Chauvet. Anéthol et homologues de l'anéthol[1]. — Das Anethol läfst sich, im Anschlufs an die

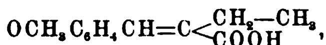
[1]) Compt. rend. **124**, 404—406.

Methode von Perkin, noch etwas einfacher darstellen, wenn man, ohne erst die Methylparapropioncumarsäure zu isoliren, das Gemenge von Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid und trockenes Natriumpropionat bis zum Siedepunkt dieser Mischung erhitzt und darin bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung fortfährt. Auf diese Weise erhält man fast nur Anethol, während nur wenig unzersetzte Säure übrig bleibt. Das überdestilirte, mehrere Male mit Bisulfit gewaschene Product siedet zwischen 229 und 231°. — Nach derselben Methode haben Verfasser aus Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat p-Butenylanisol dargestellt:



$$C_6H_4<^{OCH_3}_{CH=CH.CH_2.CH_3},$$

ein bei 244 bis 247° siedender, bei 16° schmelzender, wie Anis riechender Körper, der lebhaft Brom absorbirt. Die entsprechende Säure, die Methylparabutyrocumarsäure,



$$OCH_3C_6H_4CH=C<^{CH_2-CH_3}_{COOH},$$

schmilzt bei 129,5 bis 131° (nach Perkin Schmelzp. 123°, das daraus erhaltene Butenylanisol geht bei 243 bis 245° über, ist also identisch). Ein weiteres Homologes des Anethols, das p-Isopentenylanisol, $OCH_3C_6H_4-CH=CH.CH.(CH_3)_2$, wurde aus Anisaldehyd und Isovaleriananhydrid und Natriumsalz erhalten. Es destillirt bei 248 bis 251°, wird aber nicht fest und hat bei 0° die Dichte 0,977. Es riecht ebenfalls nach Anis. Die entsprechende Säure wurde nicht erhalten, da sich alles in das Anisol zersetzt hatte. Nach Verfasser beruht der Anisgeruch einerseits auf der Parastellung der beiden Seitengruppen und andererseits auf der Constitution der ungesättigten Kohlenwasserstoffkette als $-CH=CH-R$. *Ldt.*

W. R. Orndorff, G. L. Terrasse and D. A. Morton. Anethol and its Isomers [1]). — Die Verfasser geben zunächst einen Ueberblick über die Literatur des Anethols, sowie seiner Isomeren, deren Namen folgende sind: 1. Orthopropenylphenolmethyläther, 2. Metapropenylphenolmethyläther, 3. Chavicolmethyläther, 4. Estragol, 5. flüssiges Metanethol, 6. Anisoin, 7. festes Metanethol, 8. Isoanethol, 9. Photoanethol. — Das Anethol hat folgende Structurformel:

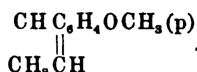


$$C_6H_4<^{OCH_3}_{CH=CHCH_3(p)}.$$

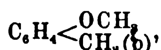
Methylchavicol und Estragol haben das gleiche Molekulargewicht und sind metamer mit Anethol. Wahrscheinlich sind die beiden

[1]) Amer. Chem. J. 19, 845—870.

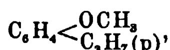
ersten identisch. Das flüssige Metanethol hat dasselbe Molekulargewicht wie Anethol und ist diesem in seinem chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnlich. Ihre Dibromadditionsproducte sind stereoisomer. Das flüssige Metanethol ist wahrscheinlich die Transverbindung und hat folgende Constitution:



Das Anisoin bildet eine harzige Masse und verhält sich Lösungsmitteln, wie Essigäther, Aceton, Benzol etc. gegenüber wie ein Colloid. Dem festen Metanethol sowohl wie dem flüssigen Isoanethol kommt das doppelte Molekulargewicht des Anethols zu, und die beiden Verbindungen würden daher besser festes und flüssiges Dianethol genannt; sie scheinen Derivate des Tetramethylens zu sein. Erhitzt man das Anethol unter Druck auf 250 bis 275°, so wird es in Isoanethol, in den Parakresolmethyläther,



und in den Methyläther des Parapropylphenols,

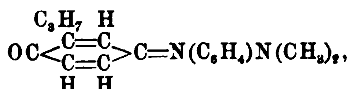


übergeführt. Die Verfasser werden die Untersuchungen fortsetzen. *Bru.*

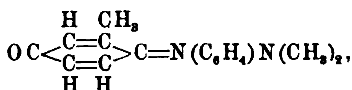
Georges Darzens. Sur quelques dérivés de l'anéthol[1]. — Verfasser hat einige Chlorderivate des Anethols dargestellt, indem er das Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung anwandte. Bei 0° lösen sich darin 17,3 Proc., bei 10° 13 Proc. Chlor, so daſs also leicht eine 10 proc. Lösung im Vorrath bereitet werden kann. Die Lösung ändert sich nicht und ist nicht oxydirend wie Chlorwasser. Er erhielt so in diesem Lösungsmittel unter starker Kühlung Dichloranethol, eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Destilliren selbst im Vacuum sich glatt in Salzsäure und Monochloranethol zersetzt. Diese Substanz siedet bei 258° und schmilzt bei 6°, dürfte also mit dem von Ladenburg gefundenen Chlorid übereinstimmen. Seine Dichte ist bei 0° = 1,1350. Das Chlor befindet sich natürlich in der Seitenkette. Durch abermalige Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht daraus das Dichloranetholchlorid, kleine weiſse Krystalle, vom Schmelzp. 35°. Ein ganz ähnliches Dibromid schmilzt bei 45°. Alle diese Derivate behalten ihren Anisgeruch. *Ldt.*

[1]) Compt rend. **124**, 563—565.

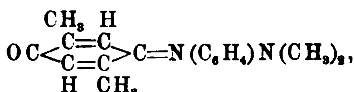
H. Dufet[1]) veröffentlichte folgende *krystallographische Notizen*: Nach seinen Messungen krystallisirt das von Bayrac dargestellte *Indophenol des Carvacrols*:



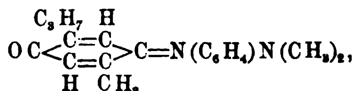
monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}3800:1:1{,}4769$, der Winkel $\beta = 101^\circ 55'$. Beobachtete Formen sind: $\{001\}$, $\{101\}$, $\{221\}$, $\{100\}$, $\{20\bar{1}\}$, $\{22\bar{1}\}$, $\{011\}$; gemessene Winkel: $(221):(001) = 68^\circ 0'$; $(\bar{2}21):(001) = 81^\circ 7'$; $(221):(2\bar{2}1) = 97^\circ 19'$; $(011):(221) = 33^\circ 51'$; $(011):(\bar{2}21) = 41^\circ 47'$; $(011):(\bar{2}2\bar{1}) = 66^\circ 10'$. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden; die Krystalle sind undurchsichtig, metallischblau auf (001) und $\{011\}$, cantharidengrün auf den übrigen Flächen. — Das ebenfalls von Bayrac dargestellte *Indophenol des m-Kresylols*:



krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}605:1:1{,}077$, der Winkel $\beta = 92^\circ 14'$. Beobachtete Formen sind: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{11\bar{1}\}$; gemessene Winkel: $(100):(001) = 87^\circ 36'$; $(110):(001) = 88^\circ 44'$; $(100):(11\bar{1}) = 66^\circ 47'$. Die Krystalle sind messinggelb, undurchsichtig. — Das von Bayrac ferner dargestellte *Indophenol des Xylenols*:

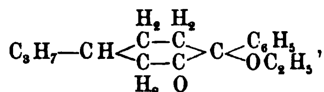


krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}4112:1:0{,}4102$, der Winkel $\beta = 90^\circ 23'$. Beobachtete Formen sind: $\{010\}$, $\{110\}$, selten noch $\{111\}$; gemessene Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 44^\circ 42'$; $(111):(1\bar{1}1) = 32^\circ 17'$; $(111):(110) = 42^\circ 40'$. Die Krystalle sind undurchsichtig, dunkelbraun auf $\{010\}$, gelb mit lebhaftem Metallglanz auf den anderen Flächen. — Das von Bayrac dargestellte *Indophenol des Thymols*:



[1]) Zeitschr. Kryst. 27, 630.

krystallisirt monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9328$; der Winkel $\beta = 90^0\,30'$. Die Krystalle sind nach der b-Axe prismatisch, ohne Endflächen. Beobachtete Formen sind: $\{001\}$, $\{101\}$, $\{301\}$, $\{30\bar{1}\}$; gemessener Winkel: $(301):(101) = 25^0\,35'$. Die Krystalle sind undurchsichtig, blau auf $\{001\}$, hell metallischgrün auf den anderen Flächen. — Das mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorphe *osmiumsaure Ammonium*, $OsO_3N(NH_4)$, krystallisirt tetragonal. Das Axenverhältnifs ist $a:c = 1:1{,}6510$. Beobachtete Formen sind: $\{101\}$, $\{111\}$; gemessene Winkel: $(111):(11\bar{1}) = 46^0\,22'$; $(101):(011) = 74^0\,26'$; $(101):(10\bar{1}) = 62^0\,24'$. Die Krystalle sind hellgelb. — Die gelbe Modification des *Ammoniakpalladiumchlorürs*, $PdCl_2 . 2NH_3$, krystallisirt tetragonal. Das Axenverhältnifs ist $a:c = 1:1{,}60345$. Beobachtete Formen sind: $\{001\}$, $\{101\}$, $\{102\}$, $\{110\}$; gemessene Winkel: $(102):(001) = 38^0\,43'$; $(101):(011) = 73^0\,44'$; $(102):(012) = 52^0\,30'$. — Das *Kaliumpalladiumnitrit*, $(NO_2)_4PdK_2 . 2H_2O$, krystallisirt triklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}7809:1:0{,}7111$; die Winkel: $\alpha = 81^0\,30^1/_2'$, $\beta = 107^0\,29'$, $\gamma = 92^0\,17'$. Beobachtete Formen sind: $\{010\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{110\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$; gemessene Winkel: $(101):(010) = 94^0\,11'$; $(1\bar{1}0):(101) = 46^0\,56^1/_2'$; $(101):(011) = 46^0\,4'$; $(110):(101) = 55^0\,10'$; $(101):(0\bar{1}1) = 47^0\,5'$; $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1) = 55^0\,31'$; $(0\bar{1}1):(\bar{1}01) = 54^0\,1'$; $(011):(\bar{1}01) = 61^0\,28'$. Die Krystalle sind hellgelb. Die Auslöschung erfolgt auf (010) unter 30^0 zu c im stumpfen Winkel β. Starke Dispersion der Hauptschwingungsrichtungen. Das von Péchard dargestellte Kaliumoxalotitanat, $2C_2O_4HK . TiO_2 . H_2O$, krystallisirt triklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}7067:1:0{,}8180$; die Winkel: $\alpha = 103^0\,12^1/_2'$, $\beta = 97^0\,26'$, $\gamma = 101^0\,4'$. Beobachtete Formen sind: $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{001\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\{81\bar{6}\}$, $\{100\}$, $\{021\}$; gemessene Winkel: $(001):(1\bar{1}1) = 41^0\,0'$; $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = 50^0\,1'$; $(1\bar{1}0):(100) = 68^0\,40'$; $(1\bar{1}0):(111) = 70^0\,39'$; $(1\bar{1}0):(11\bar{1}) = 65^0\,37'$; $(110):(\bar{1}11) = 60^0\,27'$; $(021):(\bar{1}11) = 26^0\,3'$; $(110):(1\bar{1}1) = 100^0\,11'$; $(1\bar{1}1):(111) = 111^0\,17'$; $(1\bar{1}\bar{1}):(11\bar{1}) = 78^0\,54'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}1) = 137^0\,13'$; $(111):(\bar{1}11) = 36^0\,57'$; $(110):(81\bar{6}) = 73^0\,23'$; $(1\bar{1}0):(81\bar{6}) = 83^0\,50'$; $(81\bar{6}):(00\bar{1}) = 38^0\,0'$. — Der von Bürcker aus Rechtscamphersäure dargestellte *Aethyläther einer Campheranhydridketonsäure*:



krystallisirt monoklin hemimorph. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,3715:1:2,4290$; der Winkel $\beta = 101^{0}\,39'$. Beobachtete Formen sind: {001}, {110}, {100}, {101}, {011}; gemessene Winkel: (110) : (001) = 83° 4½'; (011) : (001) = 67° 12'; (011) : (110) = 38° 10'; (011) : (110) = 46° 10'. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {001}. Die Ebene der optischen Axen fällt in (010), durch (001) ist eine Axe sichtbar unter 49½°, zur Normale im spitzen β Winkel geneigt, die andere nahe parallel (001). Durch Totalreflexion wurde für Na gefunden: $\alpha = 1,5101$, $\beta = 1,5777$, $\gamma = 1,6083$; daraus folgt $2V = 65^{0}\,20'$. Doppelbrechung ist sehr stark, Dispersion nicht merklich. *Wt.*

Das der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Tetranitrodiphenylsulfid* beruht auf der Einwirkung von Chlordinitrobenzol (1 : 2 : 4) in der Siedhitze auf ein Thiosulfat, z. B. Natriumthiosulfat in Gegenwart eines Lösungsmittels. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + Na_2S_3O_6 + [C_6H_3(NO_2)_2]_2S.$$

Das so gewonnene *Tetranitrodiphenylsulfid* besitzt die für die Verbindung der Formel

$$\begin{matrix}(4)\,NO_2\\(2)\,NO_2\end{matrix}{>}C_6H_3(1){-}S{-}(1)\,C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2\,(4)\\NO_2\,(2)\end{matrix}$$

von Beilstein und Kurbatow angegebenen Eigenschaften. *Wt.*

P. Genvresse[2]) erhielt *Diphenylenisodisulfid*, $(C_6H_4S)_2$, durch dreitägiges Kochen von Benzol (500 g) mit Schwefel (250 g) unter Zusatz von Aluminiumchlorid (50 g). Nachdem das überschüssige Aluminiumchlorid durch Zusatz von Wasser zerstört, wird das Phenylendisulfid aus dem Rückstande mit Eisessig extrahirt und das zurückbleibende *Diphenylenisodisulfid* durch Lösen in siedendem Benzol gereinigt. Dasselbe schmilzt bei 295°, löst sich sehr wenig in Benzol, wenig in Chloroform, gar nicht in Eisessig, Schwefelkohlenstoff etc. und sublimirt in schönen Nadeln. Durch Chromsäure wird es zu *Diphenylenisodisulfon*, $C_6H_4(-SO_2-, -SO_2-)C_6H_4$, oxydirt, welches einen weifsen, über 360° schmelzenden, in Benzol äufserst wenig löslichen Körper darstellt, sich in Schwefelsäure ohne Färbung löst und sich beim 24stündigen Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 200° in eine in Schwefelsäure unlösliche, nicht näher untersuchte Verbindung

[1]) Patentbl. 18, 643; D. R.-P. Nr. 94077. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 599.

umwandelt. Beim Erhitzen des Diphenylenisodisulfids mit rauchender Salpetersäure wurde keine einheitliche Verbindung erhalten. Durch 24 stündiges Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt (10 Thle.) wird das Diphenylenisodisulfid in einen dem Trioxydiphenylendisulfid isomeren Farbstoff, das *Trioxydiphenylenisodisulfid*, $C_6S_2H_4O_3$, übergeführt, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich und stark hygroskopisch ist. In Benzol, Chloroform, Petroläther u. s. w. ist der Farbstoff unlöslich. Im festen Zustande ist er von brauner, in Wasser und Alkohol löst er sich mit weinrother, in Schwefelsäure mit grüner Farbe. Er färbt ungebeizte Seide blafs kupferroth, ungebeizte Wolle hell weinroth, und sind diese Farben wasser-, seifen- und lichtbeständig. Im Gegensatz zu seinem Isomeren färbt er ungebeizte Baumwolle nicht. Mit Chlornatrium verbindet er sich zu einem röthlichen braunen Körper. Beim Kochen mit Barythydrat verwandelt er sich in die Verbindung $C_6S_2H_2O_3Ba$ und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert er einen Körper von der Formel $C_6S_2O_3H(COCH_3)_3$. Mit aromatischen Aminen verbindet er sich zu Diazofarbstoffen. *Wt.*

P. Genvresse in Besançon Doubs und Société chimique des Usines du Rhône in Lyon. Verfahren zur Darstellung eines braunrothen Farbstoffs aus Diphenylendisulfid. D. R.-P. Nr. 91816, Franz. Pat. Nr. 254718 [1]). — Man erhitzt, eventuell unter Druck, ein Gemisch gleicher Theile Diphenylendisulfid, $(C_6H_4)_2S_2$, und rauchender Schwefelsäure auf 100°. Nach dem Eingiefsen in Wasser wird die Schwefelsäure als Baryumsalz entfernt und die Lösung abgedampft. Es resultirt ein bronzeglänzendes Pulver, $C_6H_4S_2O_3$, welches in Wasser sehr leicht löslich, in Eisessig oder Benzol unlöslich ist. Die Lösung des Farbstoffs färbt Baumwolle, Wolle und Seide und angebeizte Kammwolle direct in braunrothen Tönen an. Auf gebeizter Baumwolle entstehen je nach der Natur der Beize verschiedene Färbungen. *Sd.*

J. Troeger und A. Hinze [2]) veröffentlichten eine Untersuchung über das *Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff*. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf die ungesättigten Sulfone wurde derart verfahren, dafs die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Sulfone mit trockenem Chlorgas behandelt wurden. Das auf solche Weise aus dem Allylphenylsulfon gewonnene *Phenylallylsulfondichlorid*,

[1]) Patentbl. 18, 307; Monit. scientif. [4] 11, 50. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 202.

$CH_2Cl-CHCl-CH_2SO_2C_6H_5$, bildet feine, weifse, bei 72 bis 73° schmelzende, in Methylalkohol und Essigäther sehr leicht lösliche Nadeln. Das in gleicher Weise dargestellte *p-Tolylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2SO_2C_7H_7$ (p), krystallisirt in weifsen, bei 78 bis 79° schmelzenden Nadeln. Das *o-Tolylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2SO_2C_7H_7$ (o), ist ein goldgelbes Oel. Das *α-Naphtylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2SO_2 C_{10}H_7$ (α), wird als dunkelgelbes, beim längeren Stehen eine dicke, zähflüssige, gelblich weifse Masse bildendes Oel erhalten. Das *β-Naphtylallylsulfondichlorid*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), erscheint in weifsen, bei 104 bis 105° schmelzenden, in kaltem Aether schwer, in Essigäther sehr leicht löslichen, in kaltem Petroläther so gut wie unlöslichen Krystallen. Die Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Sulfone wurde derart ausgeführt, dafs man das Brom langsam auf die in Eisessig gelösten Sulfone einwirken liefs und nach vollendeter Einwirkung das Dibromid mit Wasser ausfällte. Auf diese Weise wurde das schon von R. Otto[1]) beschriebene *Phenylallylsulfondibromid*, $CH_2Br-CHBr-CH_2SO_2C_6H_5$, in schwach glänzenden, bei 80° schmelzenden Blättchen gewonnen. Das ebenfalls schon von R. Otto (l. c.) dargestellte und mit dem Schmelzp. 81 bis 82° beschriebene *p-Tolylallylsulfondibromid*, $CH_2Br-CHBr-CH_2SO_2C_7H_7$ (p), zeigte hier den Schmelzp. 86 bis 87°. Das schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner[2]) erhaltene *o-Tolylallylsulfondibromid*, $CH_2Br-CHBr-CH_2SO_2C_7H_7$ (o), wurde nur als Oel erhalten. Das *α-Naphtylallylsulfondibromid*, $CH_2Br-CHBr-CH_2SO_2C_{10}H_7$ (α), ist ein gelbes, zähes, allmählich verharzendes Oel. Das endlich schon von J. Troeger und K. Artmann[3]) beschriebene *β-Naphtylallylsulfondibromid*, $CH_2Br-CHBr-CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), krystallisirt in feinen, weifsen, bei 85° schmelzenden Nädelchen. Eine Anlagerung von Jod an die ungesättigten Sulfone konnte nicht bewirkt werden. Ebenso wurde eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an die ungesättigten Sulfone nicht beobachtet. Zur Anlagerung von Bromwasserstoff an die ungesättigten Sulfone wurden dieselben mehrere Stunden lang mit Eisessigbromwasserstoff im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt und auf diese Weise aus dem Phenylallylsulfon *Monobrompropylphenylsulfon*, $C_6H_5SO_2CH_2CHBrCH_3$, als gelblich gefärbtes Oel erhalten. Das in gleicher Weise durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das p-Tolylallylsulfon dargestellte *Mono-*

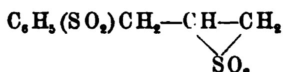
---

[1]) Ann. Chem. 283, 188. — [2]) JB. f. 1896, S. 1064. — [3]) Daselbst, S. 1069.

brompropyl-p-tolylsulfon, $CH_3-CHBr-CH_2SO_2C_7H_7$ (p), bildet ein gelbes, dickes Oel. Das schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner (l. c.) beschriebene *Monobrompropyl-o-tolylsulfon*, $CH_3-CHBr-CH_2SO_2C_7H_7$ (o), ist ebenfalls ein gelbes Oel. Das *Monobrompropyl-α-naphtylsulfon*, $CH_3-CHBr-CH_2SO_2C_{10}H_7$ (α), wird aus α-Naphtylallylsulfon und Bromwasserstoff als dunkelgelbes Oel erhalten. Das schon von J. Troeger und K. Artmann (l. c.) gewonnene *Monobrompropyl-β-naphtylsulfon*, $CH_3-CHBr-CH_2SO_2C_{10}H_7$ (β), erscheint in weifsen, körnigen, bei 124° schmelzenden Krystallen. Zur Anlagerung von Jodwasserstoff an die ungesättigten Sulfone wurden dieselben mit Eisessigjodwasserstoff mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt. Während J. Troeger und K. Artmann (l. c.) auf diese Weise aus dem β-Naphtylallylsulfon das Monojodpropyl-β-naphtylsulfon in Krystallen vom Schmelzp. 106° erhalten hatten, ergaben α-Naphtylallylsulfon, p- und o-Tolylallylsulfon und Phenylallylsulfon beim Behandeln mit Eisessigjodwasserstoff nur ölige Producte. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsproducte der ungesättigten Sulfone studirt. Das Phenylallylsulfondibromid ist schon von R. Otto (l. c.) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in das lange, weifse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heifsem Wasser leicht lösliche, bei 135 bis 136° schmelzende Nadeln darstellende *Phenylsulfon-α-propylenglycol*, $C_6H_5SO_2-C_3H_5(OH)_2$, übergeführt. In gleicher Weise wurde das p-Tolylallylsulfondibromid durch ca. 20stündiges Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120° in das bei 93 bis 95° schmelzende Krystalle bildende *Mono-p-tolylpropylenglycol*, $C_7H_7SO_2-C_3H_5(OH)_2$, umgewandelt. Bei der schon von J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner (l. c.) studirten Einwirkung von Wasser auf o-Tolylallylsulfondibromid wurde eine Verbindung in schönen, weifsen, bei 75 bis 76° schmelzenden Krystallnadeln erhalten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Einwirkung von Wasser auf das α-Naphtylallylsulfondibromid erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_5Br_2SO_2C_{10}H_7 + H_2O = (C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7 + 2HBr$, und die hierbei entstehende *Verbindung* $(C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7$ bildet farblose, bei 127° schmelzende Blättchen. Die Einwirkung endlich von Wasser auf β-Naphtylallylsulfondibromid ist schon von J. Troeger und K. Artmann (l. c.) untersucht und das hierbei sich bildende *Product* $(C_3H_5O)SO_2C_{10}H_7$ wird in glänzend weifsen, bei 167° schmelzenden Krystallen erhalten. Hier ist ebenso wie bei der α-Verbindung nur der Austausch der beiden Bromatome gegen

Sauerstoff eingetreten. Diese Versuche zeigen, dafs die Dibromide der ungesättigten Sulfone sich nur verhältnifsmäfsig schwierig mit Wasser umsetzen. Am glattesten verläuft der Procefs bei dem Phenyl- und p-Tolylallylsulfondibromid unter Bildung von Glycolen, während die entsprechenden Naphtylallylsulfondibromide mit Wasser nur äufserst schwierig reagiren und Verbindungen liefern, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

J. Troeger u. V. Hornung[1]) untersuchten die *Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen.* Sie erhielten beim Behandeln von Phenylallylsulfondibromid[2]) mit einer möglichst concentrirten, alkoholischen Kaliumsulfidlösung eine kleine, seideglänzende, bei 157 bis 158° schmelzende, in Essigäther, warmem Eisessig und Alkohol lösliche, in Aether schwer, in Petroläther nicht lösliche Blättchen darstellende *Verbindung* von der Formel $C_{18}H_{20}S_4O_5 = C_6H_5(SO_2)C_3H_5-S-O-S-C_3H_5(SO_2)C_6H_5$, welche bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat einen ein weifses, mikrokrystallinisches, bei 230° noch nicht schmelzendes Pulver bildenden *Körper* von der Formel $C_9H_{10}S_2O_4$ lieferte, dem die Constitutionsformel:



zukommt. In diesem Körper liegt der erste Repräsentant eines Disulfons vor, in welchem die eine SO_2-Gruppe an das Phenylradical, die andere SO_2-Gruppe an das ungesättigte Allylradical gebunden ist. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Phenylallylsulfondibromid konnte ein analysenreines Thioglycol von der Formel $C_6H_5(SO_2)CH_2-CHSH-CH_2SH$ nicht erhalten werden. Dagegen wurde der *Amyläther dieses Phenylsulfonpropylenthioglycols*, $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, durch Erhitzen von Phenylallylsulfondibromid (3,3 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) in sehr wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von Natrium (0,44 g) als goldgelbes, dickliches Oel gewonnen. Derselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung ein in kleinen Nadeln krystallisirendes, bei 120° schmelzendes, gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$. Der schon von R. Otto[3]) aus Phenyl-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 445. — [2]) Siehe R. Otto, Ann. Chem. 283. 188. — [3]) Ann. Chem. 283, 204.

allylsulfondibromid und Natriumthiophenol dargestellte *Phenyläther des Phenylsulfonpropylenthioglycols*, $C_6H_5(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 75 bis 77° schmelzenden Nadeln und liefert bei der Oxydation das *Allyltriphenylsulfon* vom Schmelzp. 226°. Bei dem Behandeln von p-Tolylallylsulfondibromid [1]) mit einer möglichst concentrirten alkoholischen Kaliumsulfidlösung in möglichst grofsem Ueberschufs wurde nach der Gleichung $C_7H_7(SO_2)C_3H_5Br_2 + K_2S = 2\,KBr + C_7H_7(SO_2)C_3H_5S$, *p-Tolylsulfonpropylensulfid*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5S$, in schneeweifsen, kleinen, in warmem Alkohol, Essigäther und Eisessig löslichen, in Petroläther, Aether und Wasser unlöslichen, bei 180 bis 181° schmelzenden Nädelchen erhalten, welches bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ein einen weifsen, amorphen, bei 200° noch nicht schmelzenden Niederschlag bildendes *Disulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2)$ liefert. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf p-Tolylallylsulfondibromid ein analysenreines Thioglycol zu erhalten, gelang nicht. Dagegen entstand beim Behandeln von p-Tolylallylsulfondibromid (3,42 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) und Natrium (0,44 g) in wenig absolutem Alkohol der *Amyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, welcher ein dunkelgelbes Oel darstellt und bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat ein körnige, undurchsichtige, bei 112 bis 113° schmelzende, in warmem Alkohol leicht, in Essigäther sehr leicht, in Petroläther, Ligroin und Aether schwer lösliche Krystalle bildendes gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$ giebt. Der analog dargestellte *Phenyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, stellt ein dunkelgelbes, dickliches Oel dar und liefert bei der Oxydation das gemischte *Trisulfon* von der Formel $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in weifsen, kleinen, bei 88,5° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Der bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf o-Tolylallylsulfondibromid [2]) entstehende Thioäther stellt in nicht völlig reinem Zustande ein zähflüssiges, dunkelgelbes bis braunes Oel dar. Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf o-Tolylallylsulfondibromid wurde kein einheitliches, reines Product erhalten. Der ebenso wie die übrigen Aether dargestellte *Amyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, bildet ein dunkelbraunes Oel und giebt

[1]) Siehe R. Otto, Ann. Chem. **283**, 188. — [2]) Siehe J. Troeger und W. Voigtlaender-Tetzner, JB. f. 1896, S. 1064.

bei der Oxydation ein ebenfalls öliges Trisulfon. Der *Phenyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglycols*, $C_7H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, ist ebenfalls ein dunkelgelbes Oel. β-Naphtylallylsulfondibromid [1]) lieferte beim Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfid *β-Naphtylsulfonpropylensulfid*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5S$, als gelben, amorphen, in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht bezw. schwer löslichen Körper, welchen zu oxydiren nicht gelang. Das bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf β-Naphtylallylsulfondibromid entstehende Thioglycol in völlig reinem Zustande zu erhalten, gelang auch hier nicht. Der durch Behandeln von β-Naphtylallylsulfondibromid (3,8 g) mit einer Lösung von Amylsulfhydrat (2 g) und Natrium (0,44 g) in wenig absolutem Alkohol gewonnene *Amyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, bildet ein dickflüssiges, röthlich gelbes Oel, welches bei der Oxydation ein aus Alkohol in feinen, verfilzten, concentrisch gruppirten, bei 136° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes gemischtes *Trisulfon* von der Formel $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$ liefert. Der dem Amyläther analog dargestellte *Phenyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_6H_5)_2$, stellt ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel dar. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf *α-Naphtylallylsulfondibromid* [1]) wird auch ein Naphtylsulfonpropylensulfid gebildet, dessen Reindarstellung aber nicht gelang. Ebenso konnte das bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das α-Naphtylallylsulfondibromid entstehende Thioglycol nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Der *Amyläther des α-Naphtylsulfonpropylenthioglycols*, $C_{10}H_7(SO_2)C_3H_5(SC_5H_{11})_2$, ist ein dunkelbraunes, dickliches Oel, dessen Oxydationsproduct ebenfalls einen öligen Körper bildet. Die Versuche ergaben, dafs bei allen symmetrischen Dibromsubstituenten, ausgenommen demjenigen der Phenylreihe, bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid Thioäther gebildet werden. Dagegen liefert die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat keine einheitlichen Verbindungen. Ob in denselben nur Gemische von einfachen Thioglycolen und von Thioäthern vorliegen, oder ob sie, was wahrscheinlicher ist, als Gemische von polymerisirten Verbindungen anzusprechen sind, konnte nicht entschieden werden. Die Existenzfähigkeit der Thioglycole wird aber durch die analoge Darstellung der entsprechenden Aether sehr wahrscheinlich gemacht. *Wt.*

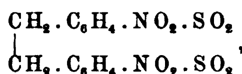
---

[1]) Siehe J. Troeger und K. Artmann, JB. f. 1896, S. 1069.

L. Brugnatelli. Krystallographische Untersuchung einiger neuer Sulfonverbindungen[1]). — Die folgenden, von R. Otto, Troeger und Rössing dargestellten Verbindungen wurden krystallographisch untersucht: 1. α-Naphtylmethylsulfon (Schmelzp. 102 bis 103°), aus Essigäther oder Essigäther und Alkohol farblose, durchsichtige, sehr glänzende Krystalle des rhombischen Systems mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 0,9249:1:0,7550$. 2. β-Naphtylmethylsulfon (Schmelzp. 142 bis 143°), nicht mefsbare Krystalle, augenscheinlich dem monoklinen System angehörend. 3. α-Naphtalinsulfonsäuremethyläther (Schmelzp. 78°), aus Essigäther gelbliche Krystalle des rhombischen Systems; $a:b:c = 0,8676:1:0,7025$. 4. β-Naphtalinsulfonsäuremethyläther (Schmelzp. 56°), monokline Krystalle aus Essigäther und aus Alkohol; $\beta = 80^{0}15'$; $a:b:c = 0,8246:1:0,5997$. *Br.*

L. Brugnatelli. Ueber die Krystallform des p-Dibromsulfobenzids[2]). — Die von R. Otto dargestellte Verbindung vom Schmelzp. 172° krystallisirt (aus Essigäther) in monoklinen Krystallen mit dem Axenverhältnifs $a:b:c = 2,4592:1:4,1118$ und dem Winkel $\beta = 87^{0}20'$. *Br.*

H. Limpricht. Ueber Aethylendinitrophenyldisulfon[3]). — Das Aethylendinitrophenyldisulfon[4]):



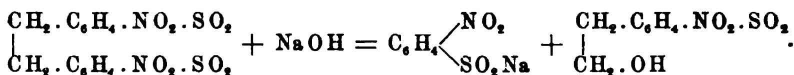
$$\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4.NO_2.SO_2 \\ | \\ CH_2.C_6H_4.NO_2.SO_2 \end{array},$$

entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. nitrobenzolsulfinsaurem Natrium auf 1 Mol. Aethylenbromid. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 226°, in siedendem Weingeist, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther kaum löslich; aus der Lösung in siedendem Nitrobenzol krystallisirt es beim Erkalten aus. Aus der Lösung in Schwefelsäure oder in Salpetersäure (1,40) wird es unverändert wieder abgeschieden. Durch Kochen mit Weingeist und Zinnchlorür wird es reducirt. Das salzsaure Salz des Aethylendiamidophenyldisulfons schwärzt sich bei 275° und schmilzt unter Aufschäumen bei 295°. Aus der Lösung dieses Salzes wird durch Soda die bei 245° schmelzende freie Base gefällt. Aus der sauren Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch die berechnete Menge Natriumnitrit, Zusatz von Kupferpulver und Erwärmen bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung eine bei 266° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **28**, 196—197. — [2]) Daselbst, S. 197—198. — [3]) Ann. Chem. **294**, 242—252. — [4]) Daselbst **278**, 246.

Phenol, erhalten. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien wurde aus dem Aethylendinitrophenyldisulfon der Nitrophenylsulfonäthylalkohol erhalten:



Ist nach dem Kochen mit 1 Mol. NaOH vollständige Lösung eingetreten, wird die erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit grofsen Mengen Aether ausgeschüttelt. Grofse, bei 78,5° schmelzende Prismen, die in Weingeist, Aether und heifsem Wasser löslich sind. Nimmt man mehr Alkali, so entsteht eine bei 133° schmelzende Verbindung, welche vermuthlich die Zusammensetzung $(C_2H_4.C_6H_4.NO_2.SO_2)_2O$ hat. Der Methyläther des Nitrophenylsulfonäthylalkohols entsteht beim Erwärmen des Aethylendinitrophenyldisulfons mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol, Schmelzp. 72°. Der Aethyläther schmilzt bei 93°. Der Amidophenylsulfonäthylalkohol kann durch Kochen des Aethylendiamidophenyldisulfons mit verdünnter Kalilauge (1 Mol. KOH) oder durch Reduction des Nitrophenylsulfonäthylalkohols mit Zinnchlorür erhalten werden. Das HCl-Salz ist in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, es bildet Prismen vom Schmelzp. 210°. Die Nitrophenylsulfonessigsäure entsteht aus dem zugehörigen Alkohol durch Oxydation mit Permanganat oder Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 57°; leicht löslich in Wasser und heifsem Weingeist. Durch Erhitzen des Aethylendinitrophenyldisulfons mit wässerigem Ammoniak auf 110° entsteht das Dinitrophenylsulfonäthylamin, $(C_2H_4.C_6H_4.NO_2.SO_2)_2NH$, vom Schmelzp. 125°, dessen Nitrat, atlasglänzende Prismen oder Blättchen, bei 205° schmilzt. Das Chlorid bildet weifse, alkohollösliche Nadeln, die bei 204° schmelzen. Bei der Reduction voriger Verbindung wird *Diamidophenylsulfonäthylamin*:



erhalten, dessen salzsaures Salz unter vorheriger Dunkelfärbung bei 235° schmilzt. *Th.*

Nach der Angabe von Fr. Zanardi[1]) wird das *Silbersulfophenat*, $\underset{[1]}{AgSO_3}C_6\underset{[4]}{H_4OH}$, am besten durch Einwirkung von Phenolsulfosäure auf Silbercarbonat erhalten. Zur Darstellung der freien Phenolsulfosäure zersetzt man am besten das phenolsulfo-

[1]) Boll. chim. farm. 36, 449—452.

saure Baryum mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Auf diese Weise erhalten, stellt die *p-Phenolsulfosäure* eine dicke, syrupöse Flüssigkeit dar, welche in wässeriger Lösung auf Silbercarbonat reagirt und so *phenolsulfosaures Silber* bildet, welches durch Eindunsten bei 20 bis 25° krystallisirt erhalten werden kann. Das Silbersulfophenat bildet weifse, feine, prismatische, geruchlose, in 3 Thln. Wasser und in 80 Thln. Alkohol lösliche, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlösliche, lichtempfindliche, bei 120° sich zersetzende Nadeln. Es soll als Desinficiens in der Therapie Verwendung finden. *Wt.*

Nach dem G. Wendt u. J. Lehmann[1]) in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester* werden die aliphatischen Kreosotester bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschufs geschüttelt oder verrührt. Die Salze der auf diese Weise gewonnenen *Sulfosäuren der aliphatischen Kreosotester* stellen leicht lösliche Antiseptica für den menschlichen Gebrauch dar und sind bei schneller und intensiver Wirkung frei von toxischen Eigenschaften. Sie üben weder in concentrirter Lösung, noch in Pulverform irgend welche Reizwirkung, selbst nicht auf die Schleimhäute aus und sind völlig frei von Kreosotgeruch. *Wt.*

E. Léger. Eine Reaction zur leichten Unterscheidung von α- und β-Naphtol[2]). — Als Reagens dient eine Hypobromitlösung aus 30 ccm Natronlauge von 36° Bé., 100 ccm Wasser und 5 ccm Brom. Die gesättigte Lösung von α-Naphtol färbt sich damit schmutzig violett, auch die aufs Zehnfache verdünnte Lösung giebt die Reaction noch; bei β-Naphtol giebt die halb verdünnte Lösung eine gelbe, beim Schütteln verschwindende Färbung. 1 Thl. α-Naphtol ist noch in 100 Thln. β-Naphtol zu erkennen. *Bl.*

John Prochazka u. H. N. Herman. Bestimmung geringer Mengen α-Naphtol in Handels-β-Naphtol[3]). — In die kalte alkalische Lösung des Naphtols wird eine dünne Aufschlämmung von Diazonaphthionsäure zufliefsen gelassen, der entstehende Farbstoff ist, wenn das β-Naphtol rein war, so unlöslich, dafs die Lösung kaum gefärbt erscheint, während sich bei einem Gehalt von nur $^1/_{10}$ Proc. α-Naphtol eine blaue Lösung bildet. Durch Vergleich mit absichtlich hergestellten Mischungen von α- und β-Naphtol läfst sich die Menge annähernd schätzen. Schweitzer

---

[1]) Patentbl. 18, 732; D. R.-P. Nr. 94078. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 546—547. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 894—895.

bezweifelt in der sich dem Vortrage anschliefsenden Discussion, dafs dieses Verfahren vor dem Liebmann'schen, welches Paranitranilin mit dem fraglichen Naphtol kuppelt, Vorzüge besitzt [1]. *Bl.*

T. H. Norton und H. Loewenstein. Salze des Dinitro-α-naphtols mit verschiedenen Metallbasen [2]. — *Lithiumdinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OLi$, aus Dinitronaphtol und Lithiumcarbonat erhalten, bildet ein carminrothes, amorphes, bei 295° explodirendes Pulver, welches in 96 Thln. Wasser von 19°, in 14 Thln. kochendem Wasser, in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. kochendem Alkohol und endlich in 300 Thln. Aether löslich ist. *Magnesiumdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Mg$, ähnlich dem vorigen Salz erhalten, krystallisirt in röthlichen Nadeln und löst sich in 792 Thln. Wasser von 20°, in 154 Thln. kochendem Wasser, in 436 Thln. kaltem Alkohol, in 144 Thln. kochendem Alkohol und in 260 Thln. Aether. *Zinkdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Zn$, in gleicher Weise erhalten, krystallisirt ähnlich dem Calciumsalz in röthlichen bis röthlichgelben, rhombischen Tafeln oder Nadeln und löst sich in 960 Thln. Wasser von 20°, in 300 Thln. kochendem Wasser, in 250 Thln. kaltem Alkohol, in 165 Thln. kochendem Alkohol und in 150 Thln. Aether. *Kupferdinitro-α-naphtolat*, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Cu$, aus Ammoniumdinitronaphtolat und Kupferchlorid erhalten, bildet ein dunkelbraunes Pulver, welches in 5750 Thln. Wasser von 21°, in 2165 Thln. kochendem Wasser, in 1007 Thln. kaltem Alkohol, in 954 Thln. kochendem Alkohol und in 2615 Thln. Aether löslich ist. *Ammoniumdinitro-α-naphtolat* löst sich in 600 Thln. Wasser von 25°, in 38 Thln. kochendem Wasser, in 113 Thln. kaltem Alkohol, in 57 Thln. kochendem Alkohol und in 1124 Thln. Aether. *Calciumdinitro-α-naphtolat* ist in 1656 Thln. Wasser von 20°, in 86 Thln. kochendem Wasser, in 47 Thln. kaltem Alkohol, in 15 Thln. heifsem Alkohol und in 45 Thln. Aether löslich. *Sd.*

T. H. Norton und I. J. Smith. Ueber verschiedene Aminverbindungen des Dinitro-α-naphtols und über dessen Chlorirung [3]. — *Trimethylamindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.N(CH_3)_3$, aus den Componenten in wässeriger Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 190° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Es löst sich in 909 Thln. Wasser von 18°, in 15 Thln. kochendem Wasser, in 200 Thln. kaltem Alkohol, in 40 Thln. kochendem

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. 16, Aprilheft. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 19, 923—927. — [3] Daselbst, S. 927—930.

Alkohol und in 4000 Thln. Aether. *Anilindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.NH_2(C_6H_5)$, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten, bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lichtgelbe, feine Krystalle, welche bei 129° schmelzen. Es löst sich in 72000 Thln. kaltem und in 264 Thln. kochendem Wasser, in 200 Thln. kaltem und in 130 Thln. kochendem Alkohol, endlich in 100 Thln. Aether, in 814 Thln. Schwefelkohlenstoff und in 16600 Thln. Benzol. *o-Toluidindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.NH_2.C_6H_4.CH_3$, ähnlich dem Anilinsalz gewonnen, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 132°. Es löst sich in 6800 Thln. kaltem und 614 Thln. kochendem Wasser, in 52 Thln. kaltem und in 7,5 Thln. kochendem Alkohol, in 60 Thln. Aether und in 288 Thln. Schwefelkohlenstoff. *Dimethylanilindinitro-α-naphtolat*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH.N(CH_3)_2C_6H_5$, bildet lange, dünne, gelblich braune Krystalle, welche bei 115° schmelzen. Es löst sich in 8580 Thln. Wasser von 20°, in 455 Thln. kochendem Wasser, in 255 Thln. kaltem Alkohol, in 10 Thln. heifsem Alkohol, in 67,5 Thln. Aether und in 90 Thln. Schwefelkohlenstoff. — Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Dinitro-α-naphtol wurde ein stickstofffreies Product erhalten, welches 21,77 Proc. Chlor enthielt. *Sd.*

Jacob Meyer. Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole [1]). — Beim Erhitzen von *m-Phenylendiamin* mit 10proc. Salzsäure, 20proc. Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink, Zinnchlorür u. s. w. im Rohre auf 160 bis 250° entstehen *Resorcin*, etwas *Diresorcin* und Spuren von *m-Amidophenol*. Ebenso entsteht aus *Tetramethyl-m-phenylendiamin* neben Spuren von *Dimethyl-m-amidophenol Resorcin*. — *p-Phenylendiamin* liefert *Hydrochinon*, Spuren von *Phenol*, *Anilin* und *p-Amidophenol*, aufserdem (bei Anwendung von Chlorzinklösung) einen blauen Farbstoff. Aus *o-Amidophenol* bildet sich *Brenzcatechin*. Die Ueberführung von Phenolen in Amine durch Ammoniak kann also unter geeigneten Versuchsbedingungen umgekehrt werden. *Se.*

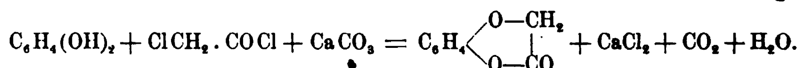
E. Merck. Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern aus Dialkyläthern zweiwerthiger Phenole. D. R.-P. Nr. 94852 [2]). — Als Verseifungsmittel zur Abspaltung der einen Alkylgruppe läfst sich zweckmäfsig wasserfreies Aluminiumchlorid verwenden. Als Verdünnungsmittel dient ein indifferentes Medium, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Die Monoäther lassen sich so leicht und sehr rein in bester Ausbeute herstellen. *Se.*

[1]) Ber. 30, 2568. — [2]) Patentbl. 18, 833.

E. Merck. Darstellung von Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylbrenzcatechin. D. R.-P. Nr. 92651 [1]). — Es hat sich gezeigt, dafs sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 78910 [2]) nicht nur Veratrol in Guajacol, sondern auch alle anderen Diäthyläther in den Monoalkyläther überführen lassen, so dafs jetzt auch die bis dahin werthlosen Diäthyläther für die Therapeutik nutzbar gemacht werden können. Dargestellt wurden so der Monoäthyläther vom Siedep. 214 bis 216°, der Monopropyläther vom Siedep. 223 bis 226°, der Butyläther vom Siedep. 231 bis 234° und der Amyläther vom Siedep. 245 bis 248°. *Ldt.*

H. Causse. Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatechine [3]). — Die Bildung beständiger Verbindungen mit Antimonoxyd, welche in verdünnten Halogenwasserstoffsäuren wenig löslich sind und sich aus ihnen umkrystallisiren lassen, ist für die Orthophenole charakteristisch. Von den Derivaten des Antimonylbrenzcatechins [4]) werden folgende beschrieben: das *Chlorür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Cl$, aus Chlorantimon und Brenzcatechin, tafelförmige Krystalle, die durch kochendes Wasser in *Hydroxyantimonylbrenzcatechin* übergeführt werden; das *Bromür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Br$, aus Bromantimon und Brenzcatechin, Krystalle, die mit dem Chlorür isomorph sind; das ebenfalls krystallinische *Jodür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)J$, aus Jodwasserstoffsäure, Antimonoxyd und Brenzcatechin, das *Fluorür des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)Fl$, aus Antimonfluorid und Brenzcatechin, tafelförmige Krystalle. Das ebenfalls dargestellte *Oxalat des Antimonylbrenzcatechins*, $(C_6H_4O_2{=}Sb)C_2HO_4$, bildet mikroskopisch kleine Nadeln. *Se.*

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden. Darstellung von Pyrocatechinanhydromonoessigsäure. Engl. Pat. Nr. 8154 [5]). — Diese Säure entsteht beim Erhitzen von *Brenzcatechin* und *Monochloracetylchlorid* mit Kreide, Magnesiumcarbonat oder Natriumcarbonat auf dem Wasserbade nach der Gleichung:



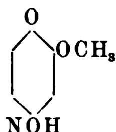
$$C_6H_4(OH)_2 + ClCH_2.COCl + CaCO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right. + CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in feinen, weifsen, in Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 58°. *Se.*

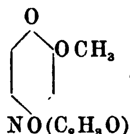
---

[1]) Patentbl. 18, 411. — [2]) Daselbst 16, 111. — [3]) Compt. rend. 125, 954—956. — [4]) JB. f. 1892, S. 2110. — [5]) Chemikerzeit. 21, 765.

A. Pfob. Ueber Nitrosoproducte der Monoäther des Brenzcatechins [1]. — Läfst man eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit in eine auf — 2° abgekühlte, Eisessig enthaltende Lösung von Guajacol in absolutem Alkohol vorsichtig eintropfen, wobei die Temperatur während des Versuches niemals über 0° steigen darf, so scheidet sich beim Versetzen des Reactionsproductes mit Eiswasser das *2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_7H_7NO_3$, von der Constitution



aus. Nach ziemlich umständlicher Reinigung krystallisirt das Oxim, welches mit dem von Best dargestellten *p-Nitrosoguajacol* [2] identisch ist, in kleinen, gelblichweifsen Nadeln, die in Alkohol, Essigäther und Chloroform leicht löslich, in Aether und Benzol etwas schwerer löslich, in Ligroin fast unlöslich sind und sich oberhalb 150° ohne Verflüssigung zersetzen. Das Oxim bildet ein feurig purpurrothes, schön krystallisirendes *Kaliumsalz*, $C_7H_6KNO_3$, das in Wasser leicht löslich ist. Mit überschüssigem *Essigsäureanhydrid* gekocht, liefert das 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim eine *Monoacetylverbindung* von der Constitution

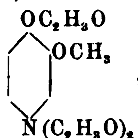


die sich aus Eisessig in feinen, glanzlosen, schwach gelblichen Krystallbüscheln vom Schmelzp. 156 bis 158° abscheidet. — Hydroxylaminchlorhydrat (1 Thl.) wirkt in concentrirter wässeriger Lösung auf die alkoholische Lösung des 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxims (2 Thle.) unter Bildung des bereits von Best [3] aus p-Nitrosoguajacol gewonnenen *Methoxychinondioxims*, $C_6H_3(OCH_3)(NOH)_2$, gelblichweifsen, seideglänzenden Krystallnadeln vom Schmelzp. 249 bis 251°, ein. Durch Zinnchlorür wird das 2-Methoxy-p-chinon-4-monoxim zu *2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2 + HCl$, reducirt. Dieses Chlorhydrat bildet farblose Krystallnadeln, deren wässerige Lösung durch verdünnte Kalilauge intensiv violett gefärbt

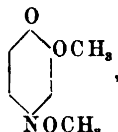
---

[1] Monatsh. Chem. 18. 467—480. — [2] JB. f. 1889, S. 951. — [3] JB. f. 1889, S. 952.

wird. Die Base selbst ist sehr leicht zersetzlich und kann daher nicht in freiem Zustande abgeschieden werden. Essigsäureanhydrid (die 10 fache Menge) führt das erwähnte Chlorhydrat bei 130 bis 140° in das *Triacetylderivat*,



über. Dasselbe krystallisirt aus Benzol-Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 101°, die durch Salzsäure wieder in das *2-Methoxy-p-amidophenolchlorhydrat* umgewandelt werden. Wird dieses Chlorhydrat mit der 25 fachen Menge Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht in geringer Menge der von Will [1]) beschriebene *2-Methyläther des Oxyhydrochinons* [Schmelzp. 79 bis 81°] [2]). — *2-Methoxy-p-chinon-4-monoximäther*,



läfst sich durch Einwirkung von Kaliummethylat (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl auf das Oxim (1 Mol.) bei 100° in Gegenwart von Aether erhalten. In geeigneter Weise gereinigt, krystallisirt der Oximäther aus Benzol-Ligroin in gelblichweifsen, glanzlosen Krystallen vom Schmelzp. 105 bis 106°, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei der Einwirkung von Zinnchlorür unter Abspaltung von Methylalkohol in *2-Methoxy-4-amidophenolchlorhydrat* übergehen. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Brenzcatechinmonoäthyläther* entsteht, analog der Methylverbindung, das *2-Aethoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_8H_9NO_3$, lebhaft glänzende, stark lichtbrechende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die in Alkohol, Essigäther und Benzol leicht löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. *Se.*

M. Ballard. Phospho-Guajacol und Phosphatol [3]). — Das Phospho-Guajacol (oder Guajacolphosphorigsäureäther), das Verfasser durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine alkoholische Lösung des reinen Guajacols dargestellt hat, ist ein o-Dioxybenzol-

[1]) JB. f. 1888, S. 1457 (Methoxyhydrochinon). — [2]) Will (JB. f. 1888, S. 1457) giebt 84° an. — [3]) Pharm. Centr.-H. 38, 338.

triphosphorigsäuremethylester von der Formel $P\left(C_6H_4<^{OCH_3}_{O}\right)_3$. Es bildet ein weifses krystallinisches Pulver mit 92,25 Proc. Guajacol und 7,75 Proc. Phosphorgehalt, welch letzterer direct resorbirbar ist. Sein Geschmack ist brennend, in Wasser ist es ziemlich löslich, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und fetten Oelen, wenig löslich in Terpentinöl und Glycerin. Es besitzt keine ätzenden Eigenschaften und können Einzeldosen bis 8 g ohne Nachtheil genommen werden. Eisenchlorid giebt mit der wässerigen Lösung eine rothe Färbung. *Phosphatol*, ein wenig einheitlicher Körper, der 90 Proc. Kreosot enthält, ist dem Phospho-Guajacol analog dargestellt und bildet eine dicke rothbraune Flüssigkeit vom Siedep. 140°. Es besitzt brennenden Geschmack, etwas Kreosotgeruch und ist in Wasser wenig löslich. In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen ist das Phosphatol löslich. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine grüne Färbung. *Tr.*

St. di Boscogrande. Sopra alcuni derivati del guaiacol [1]). — *Bromäthylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4Br$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Guajacol in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge mit Aethylenbromid in beträchtlichem Ueberschufs erwärmt. Es scheidet sich Bromkalium aus und bei der Destillation mit Wasserdampf geht zuerst das überschüssige Aethylenbromid und dann Bromäthylguajacol über, letzteres in Form eines schweren, bald erstarrenden Oeles, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 49° krystallisirt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist. In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen leicht auf. Beim Versetzen dieser salpetersauren Lösung mit Wasser fällt das *Trinitrobromäthylguajacol*, $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)OC_2H_4Br$, aus, das aus siedendem Alkohol in kleinen, gelben, bei 120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Läfst man Aethylenbromid in geringem Ueberschufs auf Guajacol einwirken, so entsteht neben Bromäthylguajacol das *Aethylenguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4O(C_6H_4OCH_3)$, welches mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und dadurch von dem Bromäthylguajacol leicht zu trennen ist. Es entsteht auch beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Bromäthylguajacol mit Guajacol, das in alkoholischer Kalilauge gelöst ist. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich weifse Flocken aus, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weifse, sehr glänzende, bei 130° schmelzende Nadeln liefern.

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 33.

Beim Kochen von Bromäthylguajacol mit der äquivalenten Menge Phenolkalium in alkoholischer Lösung bildet sich *Aethylenphenylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)$–OC_2H_4O–C_6H_5, das aus wässerigem Alkohol in sehr schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75° krystallisirt. Versetzt man Guajacol in Benzollösung unter Kühlung mit Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 1 Mol.), entfernt das Benzol auf dem Wasserbade, das unveränderte Guajacol durch Destillation mit Wasserdampf und krystallisirt den grünen Rückstand einigemal aus Alkohol, so erhält man den *Phosphorsäuretriguajacoläther*, $PO(OC_6H_4.OCH_3)_3$, in schönen, weifsen Prismen vom Schmelzp. 91°. *Se.*

St. di Boscogrande. Due nuovi derivati del guaiacol [1]. — Durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von *Guajacol* mit der äquivalenten Menge *Pikrinsäure* wurde das *Guajacolpikrat*, $C_6H_4.OCH_3.OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzend rothen Nadeln vom Schmelzp. 80° und ist auch in den sonstigen organischen Lösungsmitteln löslich. Im zerstreuten Tageslichte zersetzt es sich allmählich unter Gelbfärbung und Erhöhung des Schmelzpunktes in Folge Abscheidung von Pikrinsäure. Mit Benzylchlorid und einigen Zinkspänen [2]) erhitzt, liefert das Guajacol *Benzylguajacol*, $C_6H_3.OCH_3.OH.C_6H_5CH_2$, in Form einer schwach gelblich gefärbten, fluorescirenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1380 bei $\frac{13^0}{13^0}$ und vom Siedep. 269 bis 270° unter 436 mm Druck. *Se.*

Hans Rupe. Ueber einige Derivate des Guajacols [3]). — Zur Gewinnung des *p-Nitrosoguajacols*, $NO.C_6H_3(OH).OCH_3$, wird Guajacol in wasserfreiem Methylalkohol in einem Einschmelzrohre gelöst, eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zugefügt, Aethylnitrit in ein Reagenzglas eingeschmolzen, in das Rohr gebracht und dieses geschlossen. Dann wird die Reaction durch Zertrümmern des Reagenzglases eingeleitet und nach 12stündigem Stehen durch Erwärmen im Wasserbade vollendet. Das erhaltene Natriumnitrosoguajacol — dunkelgrüne Krusten — wird in Wasser zerrieben und durch Behandlung mit Salzsäure in Nitrosoguajacol übergeführt. Das *p-Nitrosoguajacol* [4]) krystallisirt aus Essigester in schwach gelben, monoklinen Täfelchen, die sich bei 150° bräunen und bei 165° zersetzen. Durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird das p-Nitrosoguajacol in der Kälte zu *p-Nitroguajacol*, $NO_2.C_6H_3(OH).OCH_3$, oxydirt. Dieser Nitro-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 306. — [2]) Vgl. JB. f. 1878, S. 591 (Paternò u. Mazzara). — [3]) Ber. 30, 2444—2449. — [4]) JB. f. 1889, S. 951.

körper krystallisirt aus kochendem Wasser in 5 bis 10 cm langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104°, er riecht schwach nach Vanille. Beim Eintragen von Nitrosoguajacol in eiskalte, farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 entsteht *Dinitroguajacol*, $(NO_2)_2C_6H_2(OH)OCH_3$ [1]), das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123 bis 124° krystallisirt. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird Nitrosoguajacol zu *salzsaurem Amidoguajacol* reducirt. Das Salz wird durch Zerlegen des zuerst entstehenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen, es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgrünen, grofsen, monoklinen Krystallen, auf Zusatz von Natriumsulfit zu seiner concentrirten, wässerigen Lösung fällt das freie *p-Amidoguajacol*, $NH_2.C_6H_3(OH).OCH_3$, in schönen, weifsen Nadeln aus. Aus kochendem Wasser krystallisirt die Amidoverbindung in glänzenden Prismen, die bei 176 bis 177° unter Zersetzung schmelzen. — *p-Cyanguajacol*, $CN.C_6H_3(OH)OCH_3$ [2]), entsteht beim Diazotiren des salzsauren Amidoguajacols, Eingiefsen der Diazolösung in Kupfercyanürlösung und Erwärmen bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90° und ziemlich starkem Vanillegeruch. *Se.*

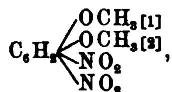
L. Bouveault. Sur quelques dérivés du gaiacol [3]). — Das *o-Nitrophenylguajacol*, $OCH_3.C_6H_4{-}O{-}C_6H_4.NO_2$, erhalten aus o-Bromnitrobenzol und Guajacolkalium in alkoholischer Lösung, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 55° und dem Siedep. 213° unter 10 mm Druck. Auf analoge Weise entsteht das *p-Nitrophenylguajacol*, das aus Alkohol in schönen, etwas chamoisgelben Nadeln vom Schmelzp. 103,5 bis 104° krystallisirt. *Picrylguajacol*, $OCH_3{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_2(NO_2)_3$, aus Picrylchlorid und Guajacolkalium, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 118°. *Methylendiguajacol*, $OCH_3{-}C_6H_4{-}O{-}CH_2{-}O{-}C_6H_4{-}OCH_3$, läfst sich durch Erhitzen von Methylenchlorid mit Guajacolkalium auf 150° erhalten. Es krystallisirt in schönen, weifsen Krystallen vom Schmelzp. 79° und dem Siedep. 217° unter 10 mm Druck. *Se.*

Ch. Moureu. Sur le bromvératrol [4]). — Das von Gaspari [5]) beschriebene flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige, gegen 254,5 bis 256° siedende Bromveratrol ist mit dem vom Verfasser schon gefundenen, bei 250 bis 254° übergehenden, jedenfalls identisch.

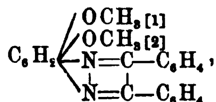
[1]) JB. f. 1883, S. 915 (Herzig). — [2]) JB. f. 1891, S. 1189 (Marcus). — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 949. — [4]) Daselbst, S. 114. — [5]) JB. f. 1896, S. 1184.

Denn **Gaspari** giebt dem seinen die Constitution $C_6H_3(OCH_3)_2$ (1-2)Br(4), und auch das von **Moureu** gefundene mufs dieselbe Constitution haben, da Veratrylamin, aus dem es durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferbromür entsteht, durch Diazotiren, Behandeln mit Kupfercyanür und Verseifen die Veratrylsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$(1,2,4), liefert. Die beiden Bromveratrole sind demnach identisch. *Ldt.*

Ch. **Moureu**. Sur la vératrylène-diamine[1]). — Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 (4 Thle.) auf *Veratrol*, $C_6H_4<^{OCH_3\,[1]}_{OCH_3\,[2]}$ (1 Thl.), entsteht *Dinitroveratrol*[2]),



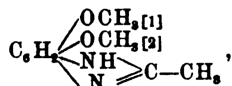
welches aus 95 proc. Alkohol in feinen, citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130° krystallisirt. Dieser Dinitrokörper läfst sich durch Zinn und Salzsäure leicht reduciren, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden werden mufs. Das sich zunächst bildende Chlorzinndoppelsalz wird vorsichtig mit verdünnter Natronlauge zersetzt und die neue Base, das *Veratrylendiamin*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2$, mit Chloroform ausgezogen. Beim Abkühlen seiner Lösung in Chloroform krystallisirt das Diamin in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 131 bis 132°, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und Toluol weniger leicht, in Aether fast unlöslich sind und sich beim Liegen an der Luft violett färben. Das Veratrylendiamin ist als ein Orthodiamin aufzufassen, da sich aus ihm die folgenden drei für Orthodiamine charakteristischen Verbindungen darstellen lassen. Es entsteht beim Mischen der kochenden, essigsauren Lösung von Phenanthrenchinon mit einer heifsen, alkoholischen Lösung von Veratrylendiamin ein reichlicher gelber, krystallinischer Niederschlag von *Veratrylphenanthrazin*,



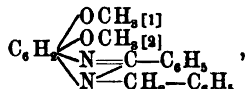
der, aus Toluol umkrystallisirt, in lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 255° übergeht. Durch Kochen mit Eisessigsäure wird das Veratrylendiamin in *Aethenylveratrylenamidin*,

---

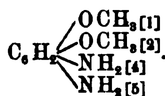
[1]) Compt. rend. **125**, 31—34; Bull. soc. chim. [3] **17**, 816—821. — [2]) Monatsh. Chem. **12**, 91 (**Tiemann** und **Rossin**); daselbst **15**, 233 (**Heinisch**).



übergeführt, das in Wasser sehr leicht, in Aether wenig löslich ist und nach dem Umkrystallisiren aus Toluol unscharf gegen 170° schmilzt. Schliefslich entsteht *Veratrylbenzaldehydin*,



in Form seines Chlorhydrats beim Schütteln der concentrirten wässerigen Lösung von Veratrylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) als ein krystallinischer Niederschlag. Das Benzaldehydin läfst sich aus seinem Chlorhydrat durch verdünnte Natronlauge abscheiden, es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 134 bis 135°. Die Constitutionsformel des *Veratrylendiamins* ist also wahrscheinlich folgende:



Se.

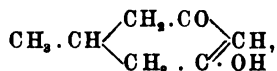
J. T. Hewitt und Frank G. Pope[1]) haben ihre Untersuchungen[2]) über die *Condensation von Chloral mit Resorcin* fortgesetzt und nachgewiesen, dafs der hierbei entstehende Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ drei Hydroxylgruppen enthält und in der Weise entsteht, dafs zuerst die Trichlormethylgruppe in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, und hiernach zwischen der Carboxylgruppe und einer Orthohydroxylgruppe Lactonbildung eintritt. Das *Triacetylderivat* dieses Körpers, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, entsteht beim Kochen des Lactons (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (10 Thln.) und krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, rechtwinkligen, bei 160,5° schmelzenden Tafeln. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser zuerst in Braungelb und dann in Gelb übergeht. Das *Tribenzoylderivat*, $C_{14}H_7O_5(C_7H_5O)_3$, durch Behandeln des Lactons in Pyridin- oder Alkalilösung mit Benzoylchlorid dargestellt, bildet strahlige Aggregate von Prismen, welche sich mit indigoblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Durch Behandeln mit Natriumäthylat geht der Körper $C_{14}H_{10}O_5$ in absolut alkoholischer

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1084; siehe auch JB. f. 1883, S. 965; f. 1886, S. 1281; f. 1887, S. 1313 u. 1369 ff. — [2]) JB. f. 1896, S. 1175.

Lösung anfangs in eine blaue und schliefslich in eine rothe *Verbindung* von der Formel $C_{14}H_7O_6Na_3$ über. Die blaue Verbindung enthält wahrscheinlich nur 2 Atome Natrium auf 1 Mol. Lacton. Durch Kochen des Lactons mit Zinksulfat und Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung entsteht eine *Verbindung* von der Formel $Zn(C_{14}H_{11}O_6)_2$ in Gestalt eines fast farblosen Pulvers, welche das *Zinksalz der Tetrahydroxydiphenylessigsäure* darstellt. *Wt.*

D. Vorländer und F. Kalkow. Hydrirung des Orcins[1]. — *Hydroorcin (Methylhydroresorcin)*,



bildet sich bei 15 stündigem Kochen der Lösung von 50 g Orcin und 50 g Natriumdicarbonat in 500 ccm Wasser mit etwa 2000 g 2 proc. Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure[2]), es wird dem unveränderten, von Orcin befreiten und mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen und krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen, durchsichtigen Krystallen, die bei etwa 122° schmelzen. In Wasser löst es sich weniger wie Hydroresorcin, seine wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Kochen mit Alkalien wird der Hydroorcinring gespalten. *Hydroorcin-Dioxim*, $C_7H_{12}N_2O_2$, krystallisirt aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 157°. Die *Formaldehydverbindung*, $C_{15}H_{20}O_4$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 152°, entstehend durch Condensation zweier Moleküle des einbasischen Hydroorcins mit Formaldehyd, verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure. Der Verbindung mufs daher eine unsymmetrische Constitution zukommen. — Das *Methylenbishydroresorcin* geht unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel in ein neutrales *Anhydrid*, $C_{13}H_{14}O_3$ (Schmelzp. 165°), über und bildet mit alkoholischem Ammoniak ein *Acridinderivat*, $C_{13}H_{15}NO_2$, einen gelben, über 300° unter Zersetzung schmelzenden Körper, aus dem bei der Destillation mit Zinkstaub viel *Acridin* entsteht. — Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcinringes wird durch kochendes Alkali gespalten. *Se.*

F. Henrich. Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins[3]). — Während Krämer[4]) aus Orcin, Aetznatron und Amylnitrit ein dunkelrothes Nitrosoorcin erhalten hatte, gelangten

[1]) Ber. 30, 1801—1803. — [2]) Vgl. Merling, Ann. Chem. 278, 28. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 142—188. — [4]) JB. f. 1884, S. 1884.

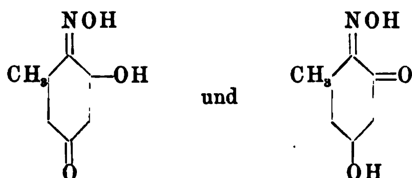
Nietzki und Mäckler[1]) auf demselben Wege zu einem gelben, bei 157° schmelzenden Producte. Verfasser hat nun gefunden, dafs man hier zwei Modificationen desselben Körpers vor sich hat. Die experimentellen Daten sind folgende: Bringt man Orcin (12 g), absoluten Alkohol (40 ccm), Aetzkali (6 g) und Amylnitrit (12 g) unter Eiskühlung zusammen, so erhält man bald einen Krystallbrei von Mononitrosoorcinkalium, das man leicht rein aus Alkohol in orangefarbigen Blättchen erhält. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Metallsalzen dunkle Niederschläge. Ein Dikaliumsalz konnte nicht isolirt werden; in Lösung scheint es vorhanden zu sein, wie sich aus der molekularen Leitfähigkeit ergiebt. Orcin in saurer Lösung bildet mit salpetriger Säure immer nur Dinitrosoorcin; arbeitet man in alkalischer Lösung mit Amylnitrit, so mufs einerseits Aetzkali im Ueberschufs vorhanden sein und andererseits mit Kältegemisch gekühlt werden, sonst erhält man hauptsächlich Mononitrosoorcin. Aus dem entstehenden grünen Dikaliumsalz wird mit Schwefelsäure das Dinitrosoorcin gefällt; mittelst Salpetersäure (2 Thle. Säure von 1,4 spec. Gew. + 1 Thl. Wasser) wird es zum Dinitroorcin vom Schmelzp. 164,5° oxydirt. — Aus der Lösung des Mononitrosoorcinkaliums wird nun durch Säuren ein gelber oder ein rother Körper gefällt, je nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur oder mit heifser Lösung und siedender Säure arbeitet. Im ersteren Falle wird die gelbe oder α-Modification, im letzteren die rothe oder β-Modification erhalten. Die β-Modification, welche die labile ist, wandelt sich mehr oder weniger rasch in die gelbe stabile um; diese bildet gelbe derbe Krystalle, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen, jene rubinrothe Prismen, welche sich bei 100 bis 110° in die α-Form umlagern. Beide Substanzen haben dasselbe chemische Verhalten, in physikalischer Hinsicht ist die β-Modification in allen Lösungsmitteln, in denen die α-Modification löslich ist, ebenfalls, nur leichter, löslich. In concentrirter Schwefelsäure dagegen löst sich die α-Form mit rother, die β-Form mit violetter Farbe; auf Wasserzusatz fällt in beiden Fällen die α-Form aus. Umlagerungen geschehen: die β- in die α-Form durch Erwärmen oder beim Stehen in feuchter Luft, — trocken dagegen ist sie ziemlich beständig, selbst gegen directes Sonnenlicht —; die α- in die β-Form durch Lösen in Alkalien und Fällen mit heifser Säure, oder durch Verdampfen der gelben Lösungen auf dem Wasserbade. Beide Modificationen haben gleiches Molekulargewicht; durch Salpetersäure

[1]) JB. f. 1890, S. 1251.

(Stärke wie oben) werden beide in dasselbe Dinitroorcin vom Schmelzp. 164 bis 165° übergeführt; ebenso erhält man aus beiden durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe Amidoorcin, das jedoch sehr unbeständig ist, rasch zerfliefst und sich bald oxydirt. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats wird durch Natron blauroth gefärbt und die Base fällt krystallinisch aus. Die Base löst sich in Natronlauge entsprechend ihrem Phenolcharakter, oxydirt sich aber dabei unter Dunkelfärbung und liefert auf Zusatz von Säure einen rothgelben amorphen Körper, der noch nicht untersucht ist. Durch ammoniakalische Silberlösung wird sie oxydirt; gegen Oxydationskörper verhält sich die Base ähnlich wie Amidoresorcin; die Producte sind jedoch noch in Untersuchung. Das Chlorhydrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche es gegen 100° unter schwacher Zersetzung verliert. Beide Modificationen liefern ferner dasselbe Diacetylmononitrosoorcin, welches am besten mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht. Die gelben prismatischen Krystalle haben den Schmelzp. 119 bis 120°. Schon durch längeres Stehenlassen mit Alkohol in der Kälte wird das Product verseift. Desgleichen entsteht aus beiden Modificationen dasselbe Dibenzoylnitrosoorcin als schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 158°. Mononitrosoorcinkalium, mit Acetylchlorid bei Gegenwart von absolutem Aether in der Kälte behandelt, liefert als Hauptproduct ein Monoacetylmononitrosoorcin, das gelbe Nadeln vom Schmelzp. 76 bis 77° bildet. Es ist sehr zersetzlich; durch kalte Natronlauge wird es verseift. Bei seiner Darstellung schieden sich aus der Mutterlauge noch rothe Krystalle aus, welche zum gröfsten Theile der β-Modification angehörten. Das Monomethylorcin wurde nach den Angaben von Tiemann und Streng[1]) dargestellt, nur wurde Jodmethyl und Natrium im Ueberschufs angewandt. Das durch mehrfache Destillation gereinigte Product, ein hellrothes Oel, hatte dann den Siedep. 201° (corr.). Salpetrige Säure oder Amylnitrit bilden daraus nur ein einziges Methylnitrosoorcin. Auffallender Weise entsteht dasselbe ebenfalls beim Methyliren von Mononitrosoorcin mit Methylalkohol und Salzsäure an Stelle des zu erwartenden Oximidoäthers. Das Monomethylmononitrosoorcin bildet braungelbe Nadeln, Schmelzp. 119 bis 120°. Bei Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit wurde ein bei 184 bis 185° schmelzender Körper in weifsen Nadeln erhalten, der noch nicht weiter untersucht wurde, jedenfalls aber kein Di-

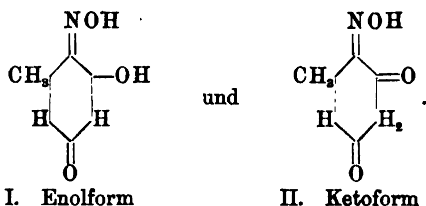
[1]) JB. f. 1881, S. 566.

nitrosokörper ist. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Methylnitrosoorcin zum Methylamidoorcin reducirt, dessen Chlorhydrat in schmalen Blättchen erhalten wird. Die freie Base wird in farblosen Krystallen erhalten, deren alkalische Lösung sich rasch oxydirt und schliefslich einen ähnlichen rothen Körper ausscheidet, wie das Amidoorcin. Auch die übrigen Reactionen sind denen des Amidoorcins analog, nur träger. Mit Natriumalkoholat und Jodmethyl geht das Methylnitrosoorcin in das Dimethylnitrosoorcin über, das bei der Reduction wieder die eben beschriebene Base liefert. Demnach mufs die Methoxylgruppe am Stickstoff sitzen. Das Dimethylnitrosoorcin bildet orangefarbige Nadeln vom Schmelzp. 118°. Es ist in kalter Natronlauge unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. In den Mutterlaugen der Darstellung wurde kein Isomeres gefunden, dagegen ein rother Körper, der mit dem schon früher erwähnten identisch zu sein scheint, was daraus zu erklären ist, dafs ein Theil des Orcins durch Natriumalkoholat zum Amidoorcin reducirt wird, das sich dann in der alkalischen Lösung wieder oxydirt. Durch Nitriren mit Salpetersäure (Stärke wie oben) in der Kälte geht das Dimethylnitrosoorcin in Dinitromonomethylorcin über, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 142 bis 143° unter Zersetzung. Die Nitrogruppen sind wahrscheinlich in 1-3-Stellung. Ein Isomeres des Methylnitrosoorcins entsteht bei der Behandlung des Nitrosoorcinsilbers mit Jodmethyl. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117°. Aus seiner ätherischen Lösung fällt alkoholisches Kali ein gelbrothes Kaliumsalz. Dafs hier das Methoxyl am Stickstoff sitzt, also ein Oximidoäther vorliegt, geht daraus hervor, dafs man durch Reduction zum Amidoorcin gelangt. Der Oximidoäther ist stärker sauer als sein Isomeres. — Die Isomerie der beiden Modificationen des Mononitrosoorcins ist nach dem Vorhergehenden am besten als eine Tautomerie aufzufassen. Eine Stereoisomerie nach Hantzsch-Werner ist deshalb nicht anzunehmen, weil es nicht gelang, stereoisomere Derivate darzustellen. Auch eine Desmotropie im Sinne von Kehrmann und Hertz[1]):



[1]) JB. f. 1896, S. 1461.

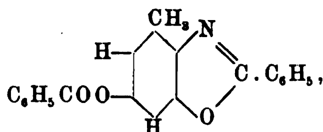
ist nicht wahrscheinlich wegen der Identität der Derivate. Vielmehr ist anzunehmen, dafs die α- und β-Modificationen im Sinne folgender beiden Formeln tautomer sind:



I. Enolform II. Ketoform

Beim Einführen der Nitrosogruppen wird das Orcin zuerst nach Formel I. nitrosirt und dann unter Umlagerung nach Formel II. Wird in Formel I. die Hydroxylgruppe fixirt, so kann kein Dinitrosoderivat entstehen, wie es auch den Thatsachen entspricht. Ist das Mononitrosoorcin im Sinne der beiden Formeln tautomer, so ist es erklärlich, dafs man nur *ein* Monokaliumsalz isoliren kann. In Lösung scheint sich auch das Dikaliumsalz zu bilden. Diese Tautomerie liefert ferner eine genügende Erklärung für die identischen Diderivate. Ob sich die nach dieser Annahme möglichen tautomeren Monoderivate wirklich darstellen lassen, soll eine weitere Untersuchung zeigen. *Ldt.*

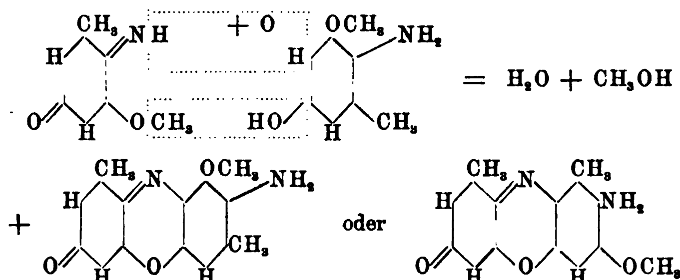
F. Henrich. Ueber Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins [1]). — Salzsaures Amidoorcin liefert unter der Einwirkung von Benzoylchlorid einen Anhydrokörper der Constitution:



ein p-Benzoyloxy-β-phenyl-o-toluoxazol, weifse, dünne Blättchen vom Schmelzp. 133°, die in kaltem Alkohol und Eisessig sehr schwer, in der Wärme leicht löslich sind; leicht löslich ist der Körper auch in Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther. Durch alkoholisches Kali wird er leicht zum p-Oxy-β-phenyl-o-toluoxazol verseift, weifse, rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 239 bis 239,5°, die in kaltem Alkohol, Benzol, Aether schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Leicht löslich in Aceton. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; unlöslich in Carbonaten. Mittelst Essiganhydrid entsteht das p-Acetylderivat, Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Amidoorcin liefert mit Essigsäureanhydrid

[1]) Ber. 30, 1104—1110.

und Natriumacetat ein Triacetylderivat, farblose Blättchen vom Schmelzp. 98 bis 99°, die in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem leichter löslich sind. Petroläther verhält sich ähnlich. — Methylamidoorcin liefert beim Acetyliren ein Diderivat vom Schmelzp. 108 bis 109°, das sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig löst. Durch Oxydation von Methylamidoorcin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Durchblasen von Luft bei Zimmertemperatur oder unter Eiskühlung entsteht der Körper $C_{15}H_{14}O_3N_2$, der wahrscheinlich ein Phenoxazinderivat ist, dessen Entstehung durch Condensation des intermediär sich bildenden Chinonimids mit dem Orcin zu denken ist:



+ [Formel] oder [Formel]

In der That gelang der Beweis der Anwesenheit von Methylalkohol in dem Filtrate von diesem dunkelrothen Körper. Nach der Zeisel'schen Methoxylbestimmung ist nur eine solche Gruppe vorhanden. Das Phenoxazinderivat bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmelzp. 253° aus Benzol. Längeres Kochen mit Eisessig zersetzt den Körper. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit dunkelrother Farbe löslich und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Concentrirte Salzsäure löst ihn mit rother Farbe, doch fällt nach einiger Zeit das dunkle Chlorhydrat aus, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Der Körper ist also schwach basisch. Mit salpetriger Säure liefert er eine intensiv blaue Färbung und nach einiger Zeit fällt ein brauner Körper aus. — Amidoorcin liefert bei der Oxydation unter ähnlichen Bedingungen, je nachdem man mehr oder weniger Alkali anwendet, Gemische von Farbstoffen, mit deren genauerer Untersuchung der Autor noch beschäftigt ist. *Ldt.*

Ch. Gassmann. Sur la transformation de l'eugenol en isoeugenol [1]. — Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird

[1]) Compt. rend. 124, 38—40.

Eugenol in Isoeugenol übergeführt. Die Reaction stellt man sich so vor, dafs sich zuerst die Elemente des Wassers anlagern in α- und β-Stellung, um dann wieder in β- und γ-Stellung eliminirt zu werden. Bei Anwendung von Alkoholaten müfste sich in der gleichen Weise ein Alkoholmolekül anlagern und wieder abspalten. Dies geschieht auch in der That weniger glatt mit den niedrigen Alkoholaten, wohl aber mit Natriumamylalkoholat bei 20 stündigem Kochen. Das Safrol lagert sich unter gleicher Behandlung in Isosafrol um. *Ldt.*

Pren. Préparation de la vanilline. Franz. Pat. Nr. 255496 [1]. — Man mischt zwei Lösungen von 1 Mol. Eugenol oder Acetylisoeugenol und 2 Mol. Chromylchlorid in der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff, erwärmt auf 40°, läfst über Nacht stehen und trocknet dann den entstandenen Niederschlag bei 50°. Dann wäscht man ihn gut mit Wasser aus und verseift ihn mit Alkali. Zur weiteren Reinigung kann man noch die Bisulfitverbindung darstellen. *Ldt.*

E. Wagner. Oxydation aromatischer Verbindungen mit Allenyl- und Propenylseitenketten [2]. — Die aromatischen ungesättigten Verbindungen liefern, wie diejenigen der Fettreihe, bei Behandlung mit Permanganat zuerst Glycole, wie schon gefunden wurde [3]. Die Untersuchungen hierüber wurden weiter ausgedehnt auf Anetol, Safrol, Isosafrol, Methyleugenol, Methylisoeugenol, deren Resultate in weiteren Abhandlungen mitgetheilt werden und die die Lösungen folgender Fragen herbeiführen sollen: 1. Entstehen aus den genannten Verbindungen intermediär Glycole, sowohl bei Oxydation mit neutralem Permanganat, als auch bei Gegenwart von Alkali oder Essigsäure? 2. Liefern diese Glycole dieselben Oxydationsproducte, welche bei energischerer Oxydation direct entstehen? 3. Welche Versuchsbedingungen sind für die Bildung der charakteristischen Reactionsproducte und welche für den quantitativen Verlauf der Reactionen mafsgebend? — Für die Isomerisirung der ungesättigten Körper hat es sich als das Beste herausgestellt, gepulvertes Aetzkali statt alkoholisches zu benutzen; durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler konnte so Safrol vollständig in Isosafrol übergeführt werden. *Ldt.*

Makacy Kolokoloff. Oxydation des Methylisoeugenols [4]. — Während Ciamician und Silber [5] bei der Oxydation des Methyl-

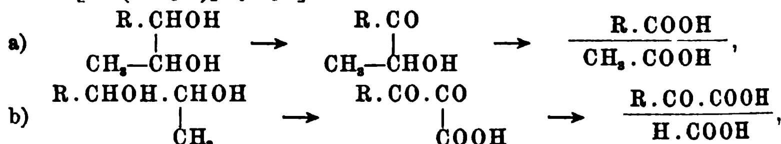
[1] Monit. scientif. [4] 11, II, 3—4. — [2] Chem. Centr. 68, I, 914—915; J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 16—23. — [3] Ber. 21, 3355. — [4] Chem. Centr. 68, I, 915—916; J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 23—29. — [5] Ann. Chem. 182, 286.

isoeugenols mit Chromsäure und Essigsäure Methylvanillin und Acetaldehyd, mit Permanganat dagegen Veratrylcarbonsäure erhalten hatten, hat Verfasser bei sehr langsamer und unter steter innerer und äufserer Eiskühlung ausgeführter Oxydation mit wässerigem Permanganat aufser Acetaldehyd, Essigsäure, Methylvanillin und Veratrumsäure zwei Verbindungen erhalten, die erste sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 123°, die zweite vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 88 bis 88¹/₄°. Beide erwiesen sich als stereoisomere *Methylisoeugenolglycole.* Letztere, die β-Form, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Benzol, schwer in Aether. Sein Essigester besitzt die Dichte 1,159 bei 17° und den Siedep. 208 bis 209° bei 14 mm Druck und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die α-Modification ist die schwerer lösliche. Ihr Essigester ist mit dem des β-Körpers identisch. Bei der Verseifung entsteht nur die α-Form, so dafs man auf diese Weise den β-Körper in den α-Körper umlagern kann. Von den Structurmöglichkeiten kommt nur I. $-CHOH.CHOH.CH_3$ und II. $-COH<{CH_3 \atop CH_2OH}$ in Betracht. Da durch Oxydation mit 5 proc. Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur aus beiden Formen Acetaldehyd, Essigsäure, Methylvanillin und Veratrumsäure entsteht, so sind die beiden Formen also structuridentisch und zwar besitzen sie die Constitution I. Da sie optisch inactiv sind, so stellen die beiden Stereoisomeren die racemischen Formen dar. Ihre Activirung durch Gährung gelang jedoch nicht. Diese Glycole zeigen grofse Analogie mit den Hydrobenzoinen von Zincke[1]). Die vermutheten zugehörigen stereoisomeren Methyleugenole durch fractionirte Destillation zu trennen, gelang nicht. Es ist anzunehmen, dafs der Kohlenwasserstoff einheitlich ist und die Stereoisomerie erst bei der Oxydation entsteht. Bei der Oxydation des Methyleugenols mit Permanganat hatten Ciamician und Silber Veratrylsäure gefunden. Verfasser führte eine Reihe Oxydationen mit Permanganat unter folgenden Bedingungen aus: 1. Methyleugenol in 500 ccm Wasser + 24 g Permanganat in 1200 ccm bei 0°; 2. dasselbe bei 100°; 3. dasselbe bei Gegenwart von 10 g Kali bei 0°; 4. dasselbe bei 100°; 5. dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit 30 g Kali. Veratrylsäure wurde in den beiden ersten Fällen nicht gefunden, dagegen Veratrumsäure, Essigsäure und Acetaldehyd. Bei 3. und 4. entstand Veratrum- und Veratrylsäure, bei 5. aufserdem noch Essigsäure und Ameisensäure. Dieselben

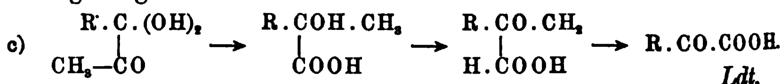
---

[1]) Ber. 23, 1164.

Producte wurden bei Oxydation der Glycole erhalten. Es hat sich demnach ergeben, dafs sich zuerst die beiden Glycole bilden und dafs die weitere Oxydation entweder nach a), b) oder c) verläuft [$R=(CH_3O)_2C_6H_3-$]:

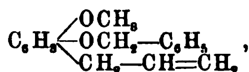


unter der Annahme, dafs Alkali eine der Benzilsäure ähnliche Umlagerung bewirkt:

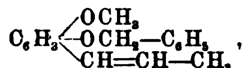


Ldt.

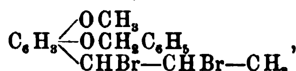
F. J. Pond and F. T. Beers. Derivatives of eugenol[1]). — Aus dem Kaliumsalz des *Eugenols*[2]) und Benzylchlorid wurde das *Benzyleugenol*,



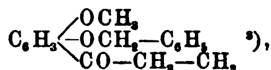
dargestellt. Es ist ein dunkles Oel, das schwerer als Wasser ist und unter Zersetzung bei 235° siedet. Auch bei der Destillation im Vacuum wird es zersetzt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wurde das Benzyleugenol in das *Isobenzyleugenol*,



übergeführt, welches lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 48° bildet. In ätherischer Lösung unter Kühlung mit Brom versetzt, liefert es das *Isobenzyleugenoldibromid*,



in Form weifser Nadeln vom Schmelzp. 122°, die in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich sind. Dieses Dibromid giebt beim Erwärmen mit Natriummethylat das *Keton*,

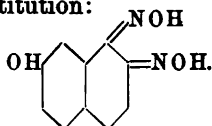


---

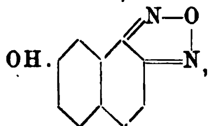
[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 825—831. — [2]) Ueber die Darstellung von Eugenolestern: Cahours, Ann. Chem. **46**, 220; **108**, 320; Wassermann, Ann. Chem. **179**, 375; JB. f. 1879, S. 520; f. 1887, S. 2303; f. 1888, S. 2389; f. 1889, S. 2124; f. 1890, S. 796; f. 1891, S. 1391. — [3]) Ueber analoge Ketone aus Aethyleugenol u. s. w. vgl. Wallach und Pond, Ber. **28**, 2714.

welches in kleinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 93° krystallisirt. Sein *Oxim* bildet ebenfalls schöne, weifse Nadeln, welche bei 118,5° schmelzen. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Oxim unter Rückbildung des Ketons. Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus dem Keton *Propionsäure* abgespalten. *Se.*

R. Nietzki und Th. Knapp. Ueber einige Derivate des Dioxynaphtalins [1]. — Behandelt man das 2-7-Dioxynaphtalin mit salpetriger Säure, so tritt eine Nitrosogruppe ein und das erhaltene Product zeigt, wie alle o-Chinonoxime, Beizenfärbung. Kocht man das Monoxim in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man leicht das Dioxim, das aus verdünnter Essigsäure in hell orangefarbigen Nädelchen vom Schmelzp. 195° krystallisirt. Constitution:



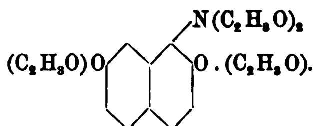
In concentrirter kalter Kalilauge löst sich das *β-Naphtoldioxim* mit braunrother Farbe, in der Wärme scheidet sich jedoch das Kaliumsalz des *β*-Naphtolfurazons,



aus. Das Furazon krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 213 bis 214°. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das *Acetylderivat* erhalten. Seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 137°. Schlämmt man das Dioxim in der fünffachen Menge Eisessig auf und erwärmt nach dem Zusatz gleicher Mengen Salpetersäure ($d = 1{,}4$) bis zum Aufhören rother Dämpfe, so erhält man ein *Trinitroderivat*. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen und in das schwer lösliche Kaliumsalz verwandelt. Das in orangegelben Blättchen krystallisirende Salz explodirt mit grofser Heftigkeit bei 260°. Die freie Säure bildet glänzende, rhombische, gelbe Krystalle, die bei 208° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Das *Dinitrosotrinitro-β-naphtol* geht durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl in den hellgelbe Nadeln bildenden Aethyläther vom Schmelzp. 167° über. Der Aether ist alkaliunlöslich und wird est beim Erhitzen verseift, was beides für die Dinitrosoformel stimmt. In der Kälte entsteht neben dem Trinitro-

[1]) Ber. 30, 1119—1124.

product wesentlich ein Dinitroderivat, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze trennen lassen. Das freie Dinitrodinitroso-β-naphtol bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°. Acetyl-β-naphtolfurazon giebt ebenfalls eine *Trinitroverbindung* unter Abspaltung der Acetylgruppe. Aus Toluol werden toluolhaltige orangefarbige Nadeln, die beim Trocknen verwittern und ein sehr gut krystallisirendes schwer lösliches Baryumsalz geben, erhalten. Das durch Reduction des Monoxims erhaltene Amidodioxynaphtalin vermag beide Wasserstoffatome des Stickstoffs gegen Acetyl auszutauschen. Zunächst entsteht mit Acetanhydrid und Natriumacetat die Triacetylverbindung vom Schmelzp. 185°, die dann durch weiteres Kochen mit Acetanhydrid in *Tetraacetyldioxyamidonaphtalin* übergeht:



Das von Clausius nicht krystallisirt erhaltene Oxynaphtochinon 1:2:7 bildet kleine braune Nadeln vom Schmelzp. 194° und geht mit Hydroxylamin wieder in das Dioxim über. Durch vorsichtige Reduction des Dioxims mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde *Diamido-β-naphtol* erhalten, dessen Triacetylverbindung bei 244 bis 245° schmilzt. *Mr.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Herstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins. D. R.-P. Nr. 90878 [1]). — 1 Thl. Gelbsäure oder ein saures Salz derselben wird in einem Druckkessel mit 5 Thln. 5 proc. Schwefelsäure (oder einer anderen verdünnten Mineralsäure) 4 Stunden lang auf 210° erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann mit Kalk behandelt, das lösliche Kalksalz in das Natronsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft; nach einiger Zeit ist die Masse mit feinen Nadeln des sauren Natriumsalzes der *Naphtoresorcinmonosulfosäure* erfüllt. Die neue Säure und ihre Salze sind sehr leicht in Wasser löslich; die neutralen Salze zeigen in wässeriger Lösung eine gelbe Farbe mit intensiv grüner Fluorescenz. *Sd.*

F. Hoffmann-La Roche u. Co. Verfahren zur Darstellung von Wismuthoxyjodidpyrogallat. D. R.-P. Nr. 94287 [2]). — Das

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 165; Patentbl. 18, 152. — [2]) Patentbl. 18, 751.

Wismuthoxyjodidpyrogallat entsteht durch längeres Digeriren molekularer Mengen von Wismuthoxyjodid und Pyrogallol oder durch Fällen einer Lösung von Jodsalzen und Pyrogallol mit einer essigsauren Lösung von Wismuthnitrat als ein feines, amorphes, gelbrothes Pulver, das von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird, licht- und luftbeständig ist und hervorragende antiseptische Eigenschaften besitzt. *Se.*

H. Moeller. Ueber das Vorkommen von Phloroglucin in den Pflanzen [1]). — Die zum Nachweis des Phloroglucins in den Pflanzen angewendeten Reagentien Weselsky's (zinnoberrother Niederschlag beim Zusammentreffen von Phloroglucin mit salpetersaurem Anilin oder Toluidin und geringen Mengen von salpetrigsaurem Kali) und Lindt's (Bildung des schön roth gefärbten Phloroglucinvanilleïns durch Einwirkung von wenig Vanillin und Salzsäure auf Phloroglucin) sind keine ausschliefslichen Reagentien auf Phloroglucin. Sie reagiren auch mit Gerbstoffen, und letztere anstatt Phloroglucin veranlassen das Eintreten der Färbung in den Pflanzentheilen und die Fällung in den Pflanzenauszügen. Das Vorkommen von Phloroglucin ist in den Pflanzen bisher nicht nachgewiesen, auch ist Phloroglucin als solches aus Pflanzen oder Pflanzenstoffen nicht dargestellt worden und ist daher dasselbe aus der Reihe der Pflanzenstoffe zu streichen. *Hf.*

E. Flesch. Ueber eine neue Synthese des Phloroglucins [2]). — Käufliches symmetrisches Trinitrobenzol wird nach der Methode von Hepp [3]) in die Anilindoppelverbindung übergeführt und aus dieser mittelst Salzsäure das reine *Trinitrobenzol* vom Schmelzp. 121° abgeschieden. Aus dem Trinitrobenzol wird nach Heintzel [4]) durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure *salzsaures Triamidobenzol* gewonnen. Das symmetrische salzsaure Triamidobenzol (50 g) spaltet bei achtstündigem Kochen mit Wasser (2 bis 5 Liter) im Wasserstoffstrome, nach der Gleichung $C_6H_3(NH_2)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O = 3\,NH_4Cl + C_6H_3(OH)_3$, Salmiak ab und bildet *Phloroglucin*. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist eine sehr gute (79 bis 90 Proc.), das erhaltene Product ist sehr rein. Das Ausgangsproduct zur Gewinnung des Phloroglucins läfst sich in sehr einfacher Weise auch aus Pikrinsäure erhalten, die zunächst nach der Methode von Clemm [5]) in Pikrylchlorid übergeführt wird. Aus dem Pikrylchlorid läfst sich durch Behandlung mit

[1]) Ber. Deutsch. pharm. Ges. 7, 344—352. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 755—763. — [3]) JB. f. 1882, S. 455. — [4]) JB. f. 1867, S. 623. — [5]) JB. f. 1870, S. 522 (Trinitrochlorbenzol).

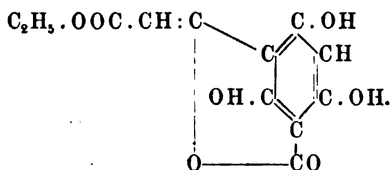
Zinn und Salzsäure, nach der Gleichung $2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl + 15\,Sn + 34\,HCl = 15\,SnCl_2 + 2\,[C_6H_3(NH_2)_3 + 3\,HCl] + 12\,H_2O$, salzsaures Triamidobenzol gewinnen. Als Nebenproduct bildet sich in geringer Menge *Triamidophenol*. Wird salzsaures Triamidobenzol mit der 5- bis 8 fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung erhitzt und das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt, so hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes, zähflüssiges Product, aus dem sich *Triacetyltriamidobenzol*, $C_6H_3(NHC_2H_3O)_3$, — weifse, schwach glänzende, rhombische, in kaltem Wasser kaum, in heifsem leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 208° — darstellen läfst. Die weitere Einführung von Acetylresten in das Triamidobenzol erwies sich als unausführbar. *Se.*

David Smiles Jerdan. A new synthesis of phloroglucinol [1]). — *Acetondicarbonsäure-Diäthyläther* (20 g) wurde in trockenem Benzol (100 g) gelöst und mit fein vertheiltem Natrium (3,5 g) versetzt. Die Lösung wird am Rückflufskühler gekocht, bis die Menge der hierbei ausgeschiedenen gelben gummiähnlichen Masse nicht mehr zunimmt. Hierauf wird mit Wasser (300 g) tüchtig durchgeschüttelt, die wässerige Lösung abgeschieden und mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit Wasser und schliefslich mit etwas Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält entweder kleine, glänzende Blättchen oder sternförmige Aggregate vom Schmelzp. 188°. Beide Modificationen sind unbeständig und gehen bei Berührung mit der Mutterlauge rasch in ein kryptokrystallinisches Pulver über. Der so erhaltene Körper ist ein *Lacton* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_7$. Er besitzt einen sehr bitteren Geschmack, reagirt gegen Lackmus sauer, löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und wird durch Säure aus dieser Lösung wieder gefällt. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung. Bei 5 stündigem Kochen des Lactons mit salzsäurehaltigem Methylalkohol entsteht der *Methyläther* der entsprechenden Säure $C_{11}H_{10}O_5(OH)(COOCH_3)$ [2]) in Form von nahezu weifsen, prismatischen, bei 128 bis 130° schmelzenden Krystallen. Der analog dargestellte *Aethyläther* schmilzt bei 90°. In Chloroformlösung mit Brom behandelt, giebt das Lacton ein *Dibromid*, $C_{12}H_8O_7Br_2$, kurze, feine Nadeln, welche, rasch erhitzt, bei 220° unter Zersetzung schmelzen, bei langsamem

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1106—1114. — [2]) Im Original steht, wohl in Folge eines Druckfehlers, die Formel $C_{12}H_{10}O_5(OH)(COOCH_3)$, auf welche die Analyse nicht stimmen würde.

Erhitzen aber schon bei 208° sich zersetzen. Der Methyläther liefert mit Brom ein *Dibromid*, $C_{11}H_8Br_2O_5(OH)(COOCH_3)$, in weifsen, mikroskopischen Krystallen vom Schmelzp. 139 bis 140° und aufserdem unter Abspaltung von Methylalkohol das Dibromid, $C_{12}H_8O_7Br_2$. Beide Bromide können durch heifses Ligroin, in welchem das erstere löslich ist, getrennt werden. Das *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{10}O_6:N.NHC_6H_5$, bildet schöne Nadeln vom Schmelzp. 243°. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser am Rückflufskühler spaltet das Lacton genau 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Aethylalkohol ab. Nach dem Abdestilliren des letzteren wird die Lösung filtrirt, der zurückbleibende Niederschlag in Salzsäure gelöst, eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand ist *Malonsäure*. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure vom Baryt befreit, filtrirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst beim Verdunsten *Phloroglucin (symmetrisches Trihydroxybenzol)*. Diesem Verhalten bei der Hydrolyse entspricht folgende Formel des Lactons:

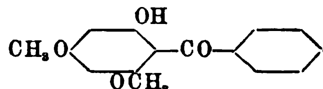


Se.

J. Pollak. Einiges über die Aether des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins [1]). — Entsprechend den von Weidel und Pollak [2]) bei der Aethylirung des Phloroglucins gesammelten Erfahrungen wurde der *Phloroglucin-Dimethyläther*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$, dargestellt. Derselbe destillirt unter 17 mm Druck bei 172 bis 175°, das Destillat erstarrt bald zu einer strahlig krystallinischen Masse. Der Dimethyläther ist in Wasser etwas, in kaltem Ligroin fast nicht löslich, von den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln wird er leicht aufgenommen. Ligroin fällt den Phloroglucin-Dimethyläther aus seiner Lösung in wenig Benzol in kleinen, fast ganz farblosen Krystallen vom Schmelzp. 36 bis 38°. Durch Einwirkung von Methyljodid und Kali wird dieser Dimethyläther in den von Will [3]) bereits dargestellten *Phoroglucin-Trimethyläther* übergeführt. Das Dimethylphloroglucin dient zur Synthese des Hydrocotoins. Zu diesem Zwecke wird

[1]) Monatsh. Chem. 18, 736—748. — [2]) Nachstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1888, S. 1456.

es in Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das entstehende *Benzoyldimethylphloroglucin* (*Benzoylphloroglucin-Dimethyläther*), $C_6H_3(OCOC_6H_5)(OCH_3)_2$, das aus Ligroin in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 41 bis 43° krystallisirt, wird in Benzol gelöst und mit Benzoylchlorid und Chlorzink bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzt [1]). Aus dem nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibenden Reactionsproducte läſst sich nach einem ziemlich umständlichen Verfahren *Benzoylhydrocotoin*, $C_6H_5.CO.C_6H_2(O.COC_6H_5)(OCH_3)_2$, feine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118°, gewinnen. Dieses Benzoylderivat wird mit alkoholischem Kali erhitzt, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das *Hydrocotoin*, $C_6H_5COC_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ [2]), in langen, strohgelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93 bis 95° schmelzen. Beim Kochen von Hydrocotoin mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht neben einem bereits von Jobst und Hesse [3]) beschriebenen Acetylderivat der Dimethyläther des *m-Dioxy-β-phenylcumarins*, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$, in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°. Es kommt somit dem Hydrocotoin folgende Constitutionsformel zu:



Der *Phloroglucin-Monoäthyläther* [4]) siedet unter 30 mm Druck unzersetzt bei 220 bis 221°. Das Destillat wird bald fest und scheidet sich aus Wasser in charakteristischen Krystallnadeln ab. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Monoäthyläthers geht derselbe fast quantitativ in den Phloroglucin-Diäthyläther über. Durch Einwirkung von Aethyljodid und Kali auf den Monoäthyläther entsteht nicht der Triäthyläther, sondern ein Gemisch der Pseudoäther. Ein Oxim lieſs sich aus dem Monoäthyläther nicht darstellen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht der Phloroglucin-Monoäthyläther in *Diacetylmonoäthylphloroglucin*, $C_6H_3(OC_2H_5)(OCOCH_3)_2$, über. Dieses Diacetat destillirt unter 30 mm Druck unzersetzt bei 194 bis 196°, das Destillat erstarrt bald zu einer weiſsen, krystallinischen, in

---

[1]) Vgl. Ber. 27, 1497; Ciamician und Silber, Synthese des Methylhydrocotoins. — [2]) JB. f. 1877, S. 941; f. 1879, S. 924 f.; f. 1891, S. 2215. — [3]) In der JB. f. 1879, S. 924 f., erwähnten Abhandl. — [4]) Vgl. nachstehendes Referat (Weidel u. Pollak).

den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Masse. Aus Ligroin krystallisirt es in kleinen, farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp. 40 bis 42°. Das *Dibenzoylmonoäthylphloroglucin*, $C_6H_3(OC_2H_5)(O.COC_6H_5)_2$, entsteht beim Schütteln von in Kalilauge gelöstem Phloroglucin-Monoäthyläther mit Benzoylchlorid, es krystallisirt aus Ligroin in fast farblosen, bei 75 bis 77° schmelzenden Blättchen. *Se.*

H. Weidel und J. Pollak. Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers [1]). — Die Moldauer'sche Vorschrift [2]) zur Darstellung des *Phloroglucindiäthyläthers* wurde verbessert und derselbe in guter Ausbeute in Form von grofsen, glasglänzenden Krystallen erhalten, welche dem tetragonalen System angehören und von v. Lang gemessen wurden. Der Schmelzpunkt des *Phloroglucindiäthyläthers* liegt nicht bei 75°, sondern bei 88 bis 89°. Als Nebenproducte wurden *Diresorcin* [3]), von welchem das käufliche Phloroglucin bis zu 30 Proc. enthält, sowie *Phloroglucinmonoäthyläthan*, $C_6H_3(OH)_2OC_2H_5 + 2H_2O$, erhalten. Letzteres krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 72 bis 73° und enthält 2 Mol. Krystallwasser. Auch das von Moldauer angewendete Nitrosirungsverfahren wurde etwas abgeändert und dadurch bessere Ausbeuten und reinere Verbindungen erzielt. Der von Moldauer als *α-Diäthoxychinonoxim* bezeichnete Körper wurde in alkoholischer Lösung mit salzsäurehaltigem Zinnchlorür reducirt und hierbei *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH.NH_2.HCl$, erhalten, das aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen, schwach seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt, welche an der Luft bald rosenroth und schliefslich braun werden. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief kirschrothe Färbung. Beim Erhitzen tritt ohne Schmelzen oberhalb 130° Zersetzung ein. Die Substanz enthält kein Krystallwasser. Das *3-5-Diäthoxy-2-amidophenol* konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isolirt werden. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Chlorhydrat ein *Triacetylderivat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2O.CO.CH_3N(COCH_3)_2$, welches sich aus Ligroin in kleinen, zu Drusen verwachsenen Krystallnadeln vom Schmelzp. 110 bis 112° abscheidet. Mit Harnstoff liefert das Chlorhydrat unter Ammoniakabspaltung *3-5-Diäthoxy-carbonyl-2-amidophenol*, $C_7H_3NO_2(OC_2H_5)_2$, in prächtigen, glänzenden Krystallnadeln, die in Wasser nahezu unlöslich sind, von siedendem Alkohol, Benzol und Essigäther aber leicht auf-

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 347—378. — [2]) Daselbst 17, 462. — [3]) JB. f. 1890, S. 1210, siehe daselbst auch ältere Citate über Diresorcin.

genommen werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 192 bis 195°, beim Erhitzen über 250° scheint sie ohne Zersetzung flüchtig zu sein. Das Moldauer'sche *β-Diäthoxychinonoxim* ergab bei der Reduction mit Zinnchlorür *3-5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2OH.NH_2.HCl + H_2O$, in langen, farblosen, lebhaft glänzenden, anscheinend monoklinen Krystallnadeln, welche sich bei etwa 140° zersetzen und in Wasser leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das freie *3-5-Diäthoxy-4-amidophenol* läfst sich ebenfalls nicht darstellen. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Chlorhydrat ein *Triacetylderivat*, welches farblose, lebhaft glänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 81 bis 83° bildet und im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig ist. Mit Harnstoff erwärmt, liefert das Chlorhydrat *2-6-Diäthoxy-4-oxyphenylharnstoff*, $C_7H_6O_2N_2(OC_2H_5)_2$, welcher sich aus siedendem, essigsäurehaltigem Wasser in kleinen, glasglänzenden, prismatischen Krystallnadeln von schwach gelblicher Farbe und dem Schmelzp. 199,5 bis 201° abscheidet. Ferner wurde das *α-Diäthoxychinonmonoxim* mit Jodäthyl[1]) behandelt und dabei *3-5-Diäthoxyorthochinon-2-monoximäthyläther* und *Aethylpyriphloron-Diäthyläther* gewonnen. Erstere Verbindung bildet nicht selten grofse, trikline Krystalltafeln, welche von v. Lang krystallographisch untersucht wurden und bei 92°[2]) schmolzen. Bei der Reduction mit Zinnchlorür entstand aus denselben unter Alkoholabspaltung das oben beschriebene *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, ebenso entstand aus *3-5-Diäthoxyparachinon-4-monoximäthyläther* (aus *β-Diäthoxychinonmonoxim* und Jodäthyl) das oben beschriebene 3-5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat. Dadurch ist erwiesen, dafs α- und β-Diäthoxychinonmonoxim wirklich Isonitrosoverbindungen und dafs sie als *3-5-Diäthoxyorthochinon-2-monoxim*, bezw. als *3-5-Diäthoxyparachinon-4-monoxim* aufzufassen sind. Um die Constitution des *Aethylpyriphloron-Diäthyläthers*, dessen Schmelzpunkt zu 58 bis 59° gefunden wurde, aufzuklären, wurde derselbe mit Natriumamalgam reducirt. Hierbei entsteht das *Monoacetylderivat* des *3-5-Diäthoxy-2-amidophenols*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2.OH.NHCOCH_3$, welches ein Aggregat von lockeren, feinen, schwach seideglänzenden, haarförmigen Nadeln vom Schmelzp. 122,5 bis 123,5° bildet, das in Benzol und Alkohol leicht, in Aether und Ligroin schwieriger, in siedendem Wasser nur wenig löslich ist.

---

[1]) Vgl. Moldauer, Monatsh. Chem. 17, 462. — [2]) Moldauer giebt 106° an.

Mit Essigsäureanhydrid liefert es das oben beschriebene *Triacetylderivat des 3-5-Diäthoxy-2-amidophenols* vom Schmelzp. 110 bis 112°. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, giebt der Aethylpyriphloron-Diäthyläther unter Abspaltung von Essigsäure *3-5-Diäthoxy-2-amidophenolchlorhydrat* (s. o.). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird aufser Essigsäure auch noch eine Aethylgruppe abgespalten. Es entsteht die *Verbindung* $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_2NH_2 . HCl + H_2O$. Der Aethylpyriphloron-Diäthyläther ist somit aufzufassen als *3-5-Diäthoxyäthenyl-2-amidophenol.* Mit Phosphorpentachlorid giebt derselbe ein *Derivat* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}NClO_4$, das in schwach seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 85° krystallisirt. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht vollständig aufgeklärt. *Se.*

C. Liebermann u. J. Flatau. Ueber Cörulignonfarbstoffe[1]). — Erhitzt man primäre aromatische Basen der Benzolreihe mit *Cörulignon* kurze Zeit, so entstehen prächtige blaue Farbstoffe, die wahrscheinlich alle dieselbe Grundgruppirung haben und nur dem jedesmal vorhandenen Substituenten entsprechend variiren. Secundäre und tertiäre Basen zeigen diese Farbstoffbildung nicht (bei Benzylanilin tritt nach längerer Zeit Spaltung ein und es bildet sich der auch mittelst Anilin entstehende Farbstoff). Die Bildung der Farbstoffe geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_{16}H_{16}O_6 + 2NH_2X = 2CH_3OH + C_{14}H_{12}O_4(NX)_2$. Die Farbstoffe fallen als besondere Species unter die Gruppe der *Chinonanilide.* Der einfachste Repräsentant dieser Farbstoffe, das *Dianilidodimethoxydiphenylchinon*, wurde *Lignonblau* genannt. Dieses Lignonblau, aus Cörulignon und Anilin erhalten, krystallisirt aus Chloroform in kantharidenglänzenden, Krystallchloroform enthaltenden Nadeln. Bei 110° werden die Krystalle chloroformfrei und der Metallglanz verschwindet. Das *p-Dimethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_4CH_3)_2$, wird aus Cörulignon und p-Toluidin erhalten. Es krystallisirt aus Chloroform in metallisch glänzenden Nadeln, deren blaue Chloroformlösung zwei Spectralstreifen seitlich der *D*-Linie zeigt. Die alkoholische Lösung bleibt auf Zusatz eines Tropfens alkoholischen Kalis blau. In alkoholischer Salzsäure löst sich der Farbstoff mit grünblauer Farbe; die Lösung entfärbt sich allmählich unter Bildung einer Leukosubstanz, die durch Eisenchlorid wieder in den Farbstoff übergeführt wird. Längere Berührung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt die Substanz. Mit Salzsäure im Rohre erhitzt, liefert der Farbstoff meist

[1]) Ber. 30, 234—242.

Kohle und wenig einer an Hexaoxydiphenyl erinnernden Verbindung. *Hexamethyllignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_2[CH_3]_3)_2$, mittelst ψ-Cumidin erhalten, krystallisirt in roth-metallglänzenden, leichter löslichen Nadeln. *p-Dibromlignonblau*, aus p-Bromanilin, ist sehr schwer löslich und wird aus Chloroform mit Alkohol gefällt. *m-Dichlorlignonblau* kann mittelst m-Chloranilin als etwas leichter lösliche Verbindung erhalten werden. *o-Dimethoxylignonblau*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4OCH_3)_2$, aus o-Anisidin gewonnen, löst sich leicht in kaltem Eisessig, heifsem Benzol und besonders in Chloroform, schwer in heifsem Alkohol. In Aether ist es fast unlöslich. *Lignonblau-o-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4CO_2H)_2$, aus Anthranilsäure hergestellt, ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Das Natronsalz ist in Sodalösung unlöslich, in reinem Wasser jedoch löslich. Die *Lignonblau-m-dicarbonsäure* ist der vorigen Säure sehr ähnlich. Die blaue ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen, mit Chlorbaryum einen blauen, mit Bleizucker einen röthlich violetten Niederschlag; letztere zwei Salze sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. *Lignonblau-p-disulfosaures Natrium*, $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4SO_3Na)_2$, aus sulfanilsaurem Natrium gewonnen, krystallisirt aus essigsaurer Lösung, ist hygroskopisch und schwer verbrennlich. Analoge Farbstoffe wurden aus o- und m-Toluidin, s-Xylidin, p-Chloranilin, p-Anisidin, p-Amidobenzoësäure, m-Anilinsulfosäure, Amidoacetanilid, m-Nitranilin (violett), o-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, Amidophenol, Amidothymol (roth), m- und p-Phenylendiamin, α- und β-Naphtylamin, Nitro-ψ-cumidin, Amidoazobenzol, Anilindisulfosäure u. a. erhalten. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung neuer Farbstoffe. Franz. Pat. Nr. 263 391; D. R.-P. Nr. 94 503 [1]). — Man erhitzt *Cörulignon* (1 Mol.) mit einem primären aromatischen Amine oder dessen Substitutionsproducten (2 Mol.) entweder direct oder mit einem Verdünnungsmittel (Amylalkohol, Phenol, Toluol, Xylol u. s. w. oder Eisessig) auf 90 bis 120°. Die erhaltenen *Farbstoffe* sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, und werden entweder nach Art des Indigos gefärbt oder auf mit Chrom gebeizte Wolle gedruckt, oder endlich auf Wolle und Seide in schwach saurem Bade gefärbt. Die erzielten Nüancen sind blaue. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender stickstoffhaltiger Farb-

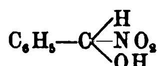
---

[1]) Chemikerzeit. 21, 592; Patentbl. 18, 836.

stoffe der Naphtalinreihe. D. R.-P. Nr. 94395 [1]). Das α_1-β_1-α_3-α_4-Tetraoxynaphtalin (die Leukoverbindung des Naphtazarins) wird mit aromatischen Aminen oder deren Substitutionsproducten condensirt, wobei an Stelle der Hydroxylgruppen die Aminreste eintreten. Diese Condensationsproducte liefern bei der Oxydation Farbstoffe, welche durch Sulfurirung leicht in *blaue bis grünblaue Wollfarbstoffe* übergeführt werden können. *Sd.*

Alkohole.

J. B. Cohen and H. Th. Calvert. The action of nitrogen trioxyde and tetroxyde on alcohols. Part I [2]). — *Benzylalkohol* wurde mit einer Lösung von *Stickstofftrioxyd* in Chloroform versetzt. Die blaue Lösung färbt sich sofort hellbraun und trübt sich durch Ausscheidung von Wassertröpfchen. Nach mehrtägigem Stehen wird sie grün und riecht stark nach *Benzaldehyd.* Auch *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Amylalkohol-*, sowie *o-* und *p-Nitrobenzylalkohol* liefern, wenn auch in geringerer Ausbeute, mit Stickstofftrioxyd die entsprechenden *Aldehyde.* Läfst man statt Stickstofftrioxyd *Stickstofftetroxyd* [3]) in Chloroformlösung auf Benzylalkohol einwirken, so verläuft die Reaction in derselben Weise, aber viel rascher. Der Benzaldehyd ist ein Zersetzungsproduct des zunächst entstehenden *Phenylnitrocarbinols*, $C_7H_7NO_3$, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt. Zur Darstellung dieses Nitrokörpers werden äquivalente Mengen Benzylalkohol und Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung gemischt, die Mischung sofort auf Eis gegossen, mit 5 proc. Natronlauge genau neutralisirt, die abgeschiedene Chloroformlösung über Chlorcalcium entwässert, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Vacuum über Olivenöl stehen gelassen. Das hinterbleibende *Phenylnitrocarbinol* ist eine gelbe Flüssigkeit von süfslichem durchdringendem Geruch. Es zersetzt sich schon beim Stehen, rascher beim Erhitzen. Auf Zusatz von starker Salzsäure nimmt es eine tiefrothe Färbung an, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Hierbei entweichen nitrose Dämpfe und es bildet sich quantitativ Benzaldehyd.

---

[1]) Patentbl. 18, 819. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 1050—1057. — [3]) Die Verfasser geben eine bequeme Methode zur Darstellung von Stickstofftetroxyd an.

Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in alkoholischer salzsäurehaltiger Lösung entstehen *Benzylalkohol*, *Benzylamin* und Ammoniak, aber kein *Hydroxylamin*. Nach Ansicht der Verfasser entsteht bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzylalkohol zuerst *Nitrosobenzyliden*, C_6H_5–CH=N_2O_4, welches beim Stehen allmählich in Benzaldehyd und Stickstofftrioxyd zerfällt, mit Wasser dagegen Phenylnitrocarbinol und salpetrige Säure liefert. Die Isolirung der Nitrosoverbindung gelang allerdings nicht. *Se.*

J. B. Cohen and W. H. Harrison. The action of nitrogen tetroxyde on ortho- and para-nitrobenzylin alkohols [1]). — Beide Alkohole gaben bei dreitägigem Stehen mit einem geringen Ueberschufs von Stickstofftetroxyd in Chloroformlösung in nahezu theoretischer Ausbeute *o-Nitrobenzaldehyd* und *p-Nitrobenzaldehyd*. Mit Stickstofftrioxyd bilden beide Alkohole nur langsam und sehr wenig Nitrobenzaldehyd. *Se.*

Eduard Lutter. Zur Kenntnifs der m-Nitrobenzylverbindungen [2]). — Ausgehend vom m-Nitrobenzylchlorid bezw. m-Nitrobenzylalkohol hat der Verfasser eine Reihe von bisher nicht bekannten Verbindungen dargestellt. *m-Amidobenzylalkohol*, aus m-Nitrobenzylalkohol in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, langen Tafeln vom Schmelzp. 97°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heifsem Wasser und Mineralsäuren, leicht in kaltem Wasser, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, zersetzt sich an der Luft unter Braunfärbung. Das *Monacetylderivat*, $C_7H_8NO.C_2H_3O$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 107°, ist leicht in Alkohol und Säuren, schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroin löslich. Sein *Platindoppelsalz* krystallisirt in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten, langen, dünnen Nadeln, die bei etwa 196° sich zu schwärzen beginnen. Das *Diacetylderivat*, $C_7H_7NO.(C_2H_3O)_2$, bildet aus Benzol und Ligroin kleine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 67°, welche sehr leicht löslich sind in Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. — *m-Nitrobenzylrhodanid*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CN$, bildet sich aus dem Chlorid und Rhodankalium, krystallisirt aus verdünntem, heifsem Alkohol in hellgelben, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75 bis 76°, löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, Methyl- und Amylalkohol, schwer in Petrol-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1057—1059. — [2]) Ber. 30, 1065—1072.

äther, wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, verursacht, auf die Haut gebracht, Schmerzen. — Das Rhodanid geht bei achtstündigem Stehen seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei 0° unter Aufnahme von H_2O über in *Carbaminthiolsäure-m-nitrobenzylester*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CO.NH_2$, gelblichweifse Krystalle aus Amylalkohol vom Schmelzp. 121,5°, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid, Methyl- und Aethylalkohol, weniger leicht in Amylalkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Der Ester giebt bei zweistündigem Kochen mit 20 proc. Salzsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation im Destillat ein fast farbloses Oel, das bei etwa 0° erstarrt zu langen, gelblichweifsen Nadeln, die bei 11 bis 12° schmelzen und, auf die Haut gebracht, heftiges Brennen verursachen. Dieser Körper ist *m-Nitrobenzylmercaptan*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.SH$, welches in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ein orangerothes Bleisalz giebt, in verdünntem Alkali sich löst und aus dieser Lösung durch Salmiak wieder ausgefällt wird. Das bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende, nicht flüchtige Nebenproduct scheint ein Gemisch von Nitrobenzylmono- und -disulfid zu sein. *m-Nitrobenzyldisulfid*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2.S)_2$, entsteht aus dem Mercaptan durch Behandeln mit Jod in alkoholischer Lösung und bildet mikroskopische, gelblichweifse Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104°, ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in Alkohol, Amylalkohol und Aether, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — *m-Amidobenzylmercaptanhydrochlorid*, $HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.SH$, entsteht durch Reduction des Nitromercaptans oder des Disulfids mittelst Salzsäure und Zinnchlorür. Um die Oxydation zu dem Disulfid zu vermeiden, mufs seine Lösung im luftverdünnten Raume unter Durchleiten von Kohlensäure bei 50° abgedampft werden. Es bildet in Wasser leicht lösliche, in Salzsäure ziemlich lösliche weifse Krystalle von bitterem, brennendem Geschmack, welche bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Durch Jodjodkaliumlösung wird es leicht in das *m-Amidobenzyldisulfidhydrochlorid*, $(HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.S)_2$, übergeführt, dünne, weifse Schuppen, wenig löslich in Wasser und Salzsäure, welche ohne zu schmelzen über 200° sich zersetzen. — *m-Nitrobenzylmethylsulfid*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, entsteht aus Nitrobenzylmercaptan in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriummethylat unter Hinzufügen von Methyljodid. Es bildet ein hellgelbes Oel, das bei Abkühlung zu centrisch angeordneten, langen weifsen Nadeln vom Schmelzp. 31° erstarrt, ist äufserst leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, leicht

in Alkohol und Petroleumäther und riecht nach Geranien, zersetzt sich bei der Destillation und wird von Zinkstaub und Essigsäure zu *salzsaurem m-Amidobenzylmethylsulfid*, $HCl.NH_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, reducirt; farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigester. Die freie Base bildet ein fast farbloses Oel, welches selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrt. — *m-Nitrobenzylsulfid*, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2S$, entsteht in methylalkoholischer Lösung aus m-Nitrobenzylmercaptan und m-Nitrobenzylchlorid unter Hinzufügung der berechneten Menge von Natriummethylat. Bildet weifse, seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 109 bis 110° von nahezu denselben Löslichkeitsverhältnissen wie das m-Nitrobenzyldisulfid. *Hr.*

Heinrich Kippenberg. Ueber einige aromatische Amidoalkohole und deren Derivate [1]. — Die vom Verfasser dargestellten Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone dargestellt. I. *o-Amidoacetophenon*, dargestellt nach Baeyer's Vorschrift [2], liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung das *o-Diamidoacetophenonpinakon*, $(NH_2.C_6H_4.C.CH_3.OH)_2$. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, harten Prismen, Schmelzp. 169 bis 170°. II. *o-Amidophenyl-p-tolylketon*. p-Toluyl-o-benzoësäure [3] wurde in benzolischer Lösung mit Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt und darauf in die Lösung unter Kühlung Ammoniak eingeleitet [4]. Nach dem Abdestilliren des Benzols mit Wasserdampf wurde der röthlichgelbe Rückstand nach dem Erkalten abgesaugt, in wenig Alkohol gelöst und die mit Ammoniak versetzte Lösung in viel kochendes Wasser eingegossen und filtrirt. Wenn der Alkohol völlig verjagt ist, scheidet sich das Amid in weifsen Nadeln aus. Schmelzp. 175 bis 176°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Das Amid wurde nach der Hofmann'schen Methode mit Natriumhypobromit in das Amin, das *o-Amidophenyl-p-tolylketon*, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 96°. Von Salzen der Base wurden dargestellt: das *Chlorhydrat*, *Bromhydrat*, *Sulfat*, *Pikrat* und das *Platindoppelsalz*. Durch Reduction dieses Ketons mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung gelangt man zu dem *o-Amidophenyl-p-tolyl-*

---

[1] Ber. 30, 1130; vgl. Ber. 29, 1300. — [2] Ber. 17, 964; JB. f. 1884, S. 899. — [3] Bull. soc. chim. [1] 35, 505. — [4] Vgl. Ann. Chem. 291, 8.

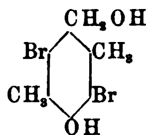
carbinol, das weifse Nadeln, Schmelzp. 100 bis 101°, bildet und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin und Amylalkohol schwer löslich ist. Durch Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure auf dem Wasserbade entsteht das *4-p-Tolyltetrahydrothiochinazolin*. Aus Alkohol krystallisirt es in weifsen Nadeln, Schmelzp. 224°. In Wasser ist es fast unlöslich. Concentrirte Säuren lösen es auf, scheiden es auf Zusatz von Wasser aber wieder aus. Wenn man das Carbinol mit Harnstoff zusammen schmilzt und während einer Stunde bis gegen 185° erhitzt, so entsteht unter Wasser- und Ammoniakverlust eine braune Schmelze. Nach Extraction derselben mit kochendem Wasser wird der Rückstand in 96 proc. Alkohol gelöst. Aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen mikroskopische Prismen ab, die bei 208 bis 209° schmelzen und das *4-p-Tolyltetrahydroketochinazolin* darstellen. Unter denselben Umständen liefert o-Amidophenyltolylketon das *4-p-Tolyldihydroketochinazolin*, das aus Alkohol in graugelblichen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 286°. Der Körper zeigt, im Gegensatz zur Tetrahydroverbindung, stark basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat löst sich in kalter Salzsäure schwer und giebt Niederschläge mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 251 bis 252° unter lebhafter Zersetzung. III. *p-Amidobenzophenon*, nach Doebner[1]) dargestellt, geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung in das *Carbinol* über, das aus Wasser in langen, weifsen Nadeln krystallisirt und bei 121° schmilzt. In verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure löst sich die Substanz zunächst klar auf, alsbald scheiden sich aber gefärbte Condensationsproducte aus. Verfasser vermuthet, dafs dieselben ein polymeres p-Amidobenzhydrolanhydrid darstellen. Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich die Substanz in der Kälte etwas anders. Wenn man die concentrirte alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein röthlichweifser Krystallbrei aus. Das Product löst sich in heifsem Wasser mit gelber Farbe auf, beim Erkalten verschwindet jedoch die Färbung, ohne dafs eine Ausscheidung zu bemerken ist. Beim Trocknen verändert es sich. Für einen zweiten Versuch zur Gewinnung des Chlorhydrates des Carbinols wurde die Base in absolutem Aether mit trockener Salzsäure behandelt. Das weifse, abgeschiedene Product veränderte sich ebenfalls bei Zutritt von feuchter Luft. Diese zer-

---

[1]) Ann. Chem. 210, 267; Ber. 13, 1011.

setzliche, bei 270 bis 273° schmelzende Substanz ist das *Chlorhydrat* des *Amidobenzhydrols*, weil sie bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in das aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 145° schmelzende *p-Benzamidobenzhydrol* übergeht. Wenn in die salzsaure Lösung des Hydrols zunächst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so entstehen nach einiger Zeit glänzende, gelbliche Blättchen. Die Verbindung löst sich in reinem Wasser leicht, in salzsäurehaltigem Wasser schwerer auf und stellt das *Chlorhydrat* des *αα-Diphenyldi-p-amidobenzylsulfids*, $S(CH.C_6H_5.C_6H_4.NH_2.HCl)_2 + H_2O$, dar. Schmelzp. 263° unter Zersetzung. Das Hydrol kann mit Dimethylanilin bei Anwesenheit von Zinkchlorid zu dem unsymmetrischen *Dimethyldi-p-amidotriphenylmethan*, $NH_2.C_6H_4.CH.C_6H_5.C_6H_4.N(CH_3)_2$, condensirt werden. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich, Schmelzp. 117 bis 118°. Pikrinsäure fällt aus der salzsauren Lösung der Base ein amorphes, grüngelbes *Pikrat*, $(C_{21}H_{22}N_2.2.C_6H_3N_3O_7)$. Ein krystallisirbarer Farbstoff konnte bei der Oxydation nicht erhalten werden. *Kb.*

K. Auwers. Weiteres über die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen[1]. — In Fortführung seiner Untersuchungen über die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids[2], das in seinen Umwandlungsproducten mittelst Wasser oder Alkohol unzweifelhaft die Constitution als Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol:

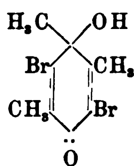


besitzt, ist Verfasser zu Resultaten gelangt, die auch die Zincke'sche Ketonformel des Tribromkörpers als nicht einwandsfrei erscheinen lassen. Man mufs nämlich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe annehmen, da der Körper unter dem Einflufs von Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom gegen den Acetylrest eintauscht und zu einem Monoacetat, $C_9H_8(C_2H_3O)Br_3O$, vom Schmelzp. 161° führt. Das charakteristische, leicht reagirende Bromatom ist in dieser Verbindung noch vorhanden, aber sehr viel träger geworden. So läfst sich die Verbindung in heifsem Alkohol ohne Schaden umkrystallisiren, die Bromabspaltung erfolgt erst nach sehr langem Kochen. Während das Tribromid leicht mit Natriumacetat das

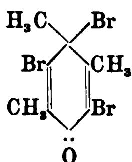
---

[1]) Ber. 30, 744—752. — [2]) JB. f. 1896, S. 1163.

Acetat vom Schmelzp. 114° liefert, bedarf es zur Darstellung des entsprechenden Diacetats aus dem Acetat vom Schmelzp. 161° erst längeren Kochens. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 105 bis 106°. Da das gleiche Diacetat auch beim Kochen des Monoacetats vom Schmelzp. 114° mit Essigsäureanhydrid entsteht, so gelangt man vom Tribromid zum Diacetat sowohl, wenn man erst Essigsäureanhydrid und dann Natriumacetat einwirken läfst, als auch auf umgekehrtem Wege. Das Diacetat liefert unter dem Einflufs alkoholischen Kalis den Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol, so dafs das Diacetat wohl als das Derivat dieses Alkohols zu betrachten ist. Aus der Zincke'schen Ketonformel läfst sich die Entstehung dieses Diacetats nur durch die Annahme einer längeren Reihe von Zwischenproducten erklären. Ein weiterer Grund für die Unwahrscheinlichkeit der Ketonformel für den Tribromkörper ist die Verschiedenheit des Monoacetylderivats eines dem Oxyalkohol isomeren Körpers, dessen Formel als



so gut wie sicher ist. Dies Acetylderivat, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten und vom Schmelzp. 95°, müfste mit dem mittelst Natriumacetat aus dem Tribromid erhaltenen Acetat identisch sein, wenn dessen Constitution als

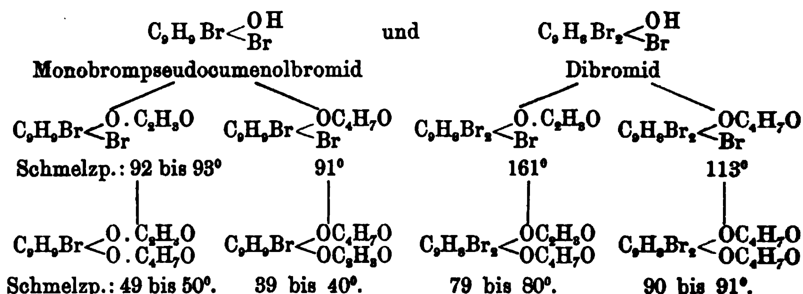


richtig wäre. Da eine Parastellung der CH_2-, Br-, OH-Gruppen in irgend welcher Anordnung erwiesen ist, so kommen als hydroxylhaltige Formeln aufser den früher schon erwähnten nur noch

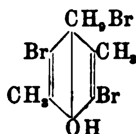


in Betracht. Die Entscheidung dieser Frage wurde durch Darstellung von gemischten Estern versucht. Da im Uebrigen die

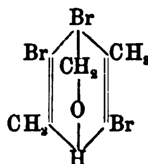
Formeln symmetrisch sind, so müfsten diese Diester unter einander identisch sein. Eine Verschiedenheit liefse sich dann nur bei dem um ein Brom ärmeren und daher unsymmetrischen Monobrompseudocumenolbromid constatiren. In Wirklichkeit sind jedoch die Diester alle verschieden. Dieselben wurden so dargestellt, dafs zuerst die Hydroxylgruppe acetylirt oder butylirt und dann das Brom durch den Butyl- resp. Acetylrest ersetzt wurde. Die Tabelle zeigt die Verschiedenheit der entstandenen Körper, die alle gut krystallisirten:



Demnach genügen auch die Formeln I. und II. den Ansprüchen nicht, wenn man nicht auch hier eine Reihe von Zwischenproducten interpoliren will. Man mufs auch hier annehmen, dafs die beiden Hydroxylgruppen im zu Grunde liegenden Dioxykörper verschieden gebunden sind. Diese Verschiedenheit der Ester aber liefse sich, ebenso wie die Alkaliunlöslichkeit des Tribromids, vielleicht durch das Vorhandensein einer Parabindung erklären:

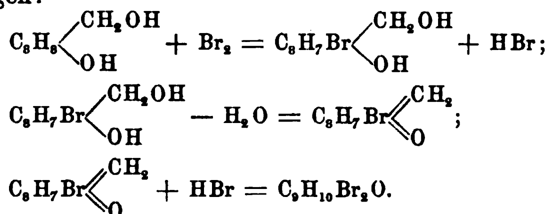


die der Hydroxylgruppe Alkoholcharakter verliehe und sie also unlöslich mache, andererseits Spielraum genug liefse, auch die Alkalilöslichkeit der Isomeren leicht zu erklären. Doch auch diese Formulirung läfst manche Fragen offen, ebenso wie eine solche als δ-Oxyd:



Die experimentellen Daten für vorstehende Erörterungen sollen später folgen. *Ldt.*

K. Auwers. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole [1]). — Läfst man Brom in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf den p-Xylo-p-oxybenzylalkohol in gleicher Lösung unter Eiskühlung langsam eintropfen, so entsteht ohne Bromwasserstoffentwickelung, aber unter Wasserbildung ein Körper, der nach dem Abdunsten als weifse Masse zurückbleibt und, aus Aether und nachher Eisessig umkrystallisirt, lange glänzende Nadeln vom Schmelzp. 81° bildet und die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2O$ besitzt. Dieser, vorläufig Monobrompseudocumenolbromid genannte Körper entsteht wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



$$C_8H_8\left\langle{CH_2OH \atop OH}\right. + Br_2 = C_8H_7Br\left\langle{CH_2OH \atop OH}\right. + HBr;$$

$$C_8H_7Br\left\langle{CH_2OH \atop OH}\right. - H_2O = C_8H_7Br\left\langle\!\!\left\langle{CH_2 \atop O}\right.\right.;$$

$$C_8H_7Br\left\langle\!\!\left\langle{CH_2 \atop O}\right.\right. + HBr = C_9H_{10}Br_2O.$$

Wie das Tribromderivat ein Diderivat liefert, so liefert der neue Körper bei Reduction das alkalilösliche Monobrompseudocumenol vom Schmelzp. 32° und wird durch überschüssiges Brom in das Tribromid verwandelt. — Auch ortho-Oxyalkohole lassen sich, wie gefunden wurde, in ähnliche Dibromide überführen, wie z. B. Saligenin ein bei 98° schmelzendes Dibromid liefert, eine Reaction, die das Studium aller dieser Bromverbindungen sehr erleichtert. *Ldt.*

E. S. Smith. Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylmethan [2]). — Verfasser wies darauf hin, dafs er einmal bei der Darstellung von Trinitrotriphenylmethan durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Triphenylmethan nach den Angaben von Fischer [3]) *Triphenylcarbinol*, $C(OH)(C_6H_5)_3$, erhalten habe. Bei dem Versuch wurde frisch aus Benzol umkrystallisirtes Triphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,34 und etwas rauchender Salpetersäure einige Minuten auf dem Sandbade erhitzt, die Masse mit Wasser versetzt, das abfiltrirte, feste Reactionsproduct durch Behandeln mit heifsem Eisessig gereinigt und zuerst aus einem Gemisch von Benzol und Eisessig, dann aus Benzol und

[1]) Ber. 30, 753—755. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 702—703. — [3]) Ann. Chem. 194, 254.

zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Triphenylcarbinol schmolz scharf bei 161° (uncorr.). Seine Darstellung auf diesem Wege ist aber nicht wieder gelungen. *Wt.*

J. Jocicz. Synthese von secundären α-Trichlorcarbinolen und ihr Verhalten gegen Kalilauge [1]). — Die schon von verschiedenen Forschern untersuchte Einwirkung von Kali auf primäres Trichlorcarbinol hat Verfasser auf secundäre Carbinole und zwar auf das *Trichlormethylphenylcarbinol* ausgedehnt, dessen Synthese auf folgendem Wege gelang. 10 g fein gepulvertes Kali werden unter Kühlung in eine Lösung von 50 g Benzaldehyd in 50 g Chloroform und 50 g Aether eingetragen. Das erstarrte Gemisch wird nach einem Tage flüssig und enthält das bei 154 bis 157° unter 25 mm Druck übergehende Trichlormethylphenylcarbinol, $C_6H_5CHOHCCl_3$, von der Dichte 1,4505 bei 0°. Durch Erhitzen mit Wasser fünf Stunden lang auf 180° gelangt man zur Mandelsäure, während Erhitzen mit Acetylchlorid zum Carbinolessigester vom Schmelzp. 86 bis 88° und dem Siedep. 280 bis 282° führt. In 50 g dieses Carbinols läfst man langsam 50 g 10 proc. Kalilauge eintropfen. Die Reaction verläuft nicht quantitativ. Neben unverändertem Carbinol wurde Benzaldehyd, Phenylchloressigsäure und Mandelsäure erhalten. *Ldt.*

M. Otto in Paris. Verbesserung in der Darstellung von Farbstoffen [2]). Franz. Pat. Nr. 267881. — *Leukobasen* (z. B. *des Malachitgrüns*) lassen sich leicht durch einen ozonisirten Luftstrom (von 100°) in die entsprechenden Farbstoffe verwandeln. Oder man läfst das Ozon direct auf die Componenten der Leukobasen (z. B. Dimethylanilin, Benzaldehyd und Schwefelsäure) einwirken, wobei die Leukobasen in dem Mafse ihrer Entstehung gleich weiter zu den Farbstoffen oxydirt werden. In analoger Weise können *Brillantgrün* und *Rosanilin* hergestellt werden. *Sd.*

Suais [3]) berichtete über die *Einwirkungsproducte von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf p- und m-Sulfanilsäure.* Er erhielt beim sechsstündigen Erhitzen einer mit 18 ccm Salzsäure versetzten Lösung von p-sulfanilsaurem Natrium (46,2 g) in Wasser (1 Liter) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (54 g) auf 80 bis 90° folgende Producte: 1. einen gelben, krystallisirten Körper, welcher mit Tannin gebeizte Baumwolle, ähnlich wie Auramin, gelb färbt und gegen Säuren sehr empfindlich ist, von welchen er in der Kälte entfärbt wird; 2. eine sulfonirte Leukobase, welche durch

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 1013—1014; nach J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 97—103. — [2]) Chemikerzeit. 21, 1070. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 517.

Bleisuperoxyd in einen Wolle grün färbenden Farbstoff umgewandelt wird, der gegen Alkalien sehr empfindlich ist, wovon er entfärbt wird; 3. eine nicht sulfonirte Leukobase, welche sich als das durch Zersetzung des Benzhydrols in schwach saurer Lösung entstehende, dem krystallisirten Violett correspondirende Triamidohexamethyltriphenylmethan erwies, und 4. eine nicht näher untersuchte, durch Oxydation sich nicht in einen Farbstoff verwandelnde Verbindung. Beim zehn- bis zwölfstündigen Erhitzen von m-Sulfanilsäure (34 g) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (51 g), Wasser (530 ccm) und Salzsäure (57 ccm) auf dem Wasserbade erhielt er ebenfalls verschiedene, mit den aus der p-Sulfanilsäure gewonnenen correspondirende Körper, mit dem Unterschiede nur, dafs der gelbe Körper nur 4 bis 5 Proc. des Gesammtproductes, und die sulfonirte Leukobase das Hauptproduct ausmachte. Diese Leukobase giebt bei der Oxydation einen violetten Farbstoff. Wird sie erst diazotirt und hydroxylirt und dann oxydirt, so entsteht ein grüner Farbstoff, welcher durch Alkali roth gefärbt wird. Wird sie diazotirt und mit absolutem Alkohol behandelt, so erhält man nach der Oxydation mit Bleisuperoxyd einen Wolle blaugrün färbenden, gegen Aetznatron sehr widerstandsfähigen Farbstoff, welcher gemäfs seiner Bildung als ein ortho-sulfonirtes Malachitgrün anzusehen ist. Hiernach erscheint es als wahrscheinlich, dafs die Eigenschaft der Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien auf die Orthostellung der SO_3H-Gruppe zurückzuführen ist. *Wt.*

J. Ville, Paris. Rothe Farbstoffe der Triphenylmethanreihe[1]). Franz. Pat. Nr. 258144. — Diese Farbstoffe, *Rhodazine* benannt, bilden sich beim Erhitzen von aromatischen Hydrazinen mit Rosolsäure. Man kann sowohl 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Rosolsäure, als auch 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Rosolsäure und Alkohol oder je 1 Mol. und Alkohol verwenden. Man erhält eine rothbraune Masse, die nach dem Zerkleinern in Eisessig gelöst und dem Färbebade zugesetzt wird. Durch Hinzufügen von Natriumaluminat wird die Säure nahezu neutralisirt. Nach einem Zusatzpatent[2]) können die im Verfahren des Hauptpatentes verwendeten aromatischen Hydrazine auch durch aliphatische ersetzt werden; so werden z. B. 10 kg Rosolsäure mit 14 kg Hydrazinsulfat und 4 kg Aetznatron 24 Stunden lang auf 100°

[1]) Chem. Rundsch. 1897, S. 90, Ref.; Chemikerzeit. 21, 448; Monit. scientif. 11, II, 55. — [2]) Chemikerzeit. 21, 448; Zusatzpat. zum Franz. Pat. Nr. 258144.

erhitzt. Die Anwendung ist gleich derjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes. *Kb.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung grünblauer, beizenfärbender Farbstoffe der Triphenylmethanreihe [1]). D. R.-P. Nr. 90881. — Auf die im Hauptpatent [2]) angegebene Weise kann Diamidobenzhydrol auch mit in p-Stellung substituirten Benzoësäuren condensirt werden, wie z. B. mit p-Toluylsäure, p-Chlorbenzoësäure. Die durch Oxydation der Condensationsproducte entstehenden Farbstoffe sind durch eine grünblaue Nüance von aufserordentlicher Klarheit ausgezeichnet gegenüber den aus Benzoësäure und Diamidobenzhydrol erhaltenen Farbstoffen. *Kb.*

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann. Zur Constitution des Patentblaus [3]). — Vor sechs Jahren haben die Verfasser die Zusammensetzung der Patentblaufarbstoffe festzustellen gesucht, sie auf Grund von Analysen als Sultonsulfosäurefarbstoffe der Malachitgrünreihe bezeichnet und eine neue Synthese dieser Farbstoffe gefunden, die über die Stellung der einen Sulfogruppe sicheren Aufschlufs giebt. Das Resultat dieser Arbeit wurde nur in einer Patentschrift [4]) niedergelegt, weshalb die Verfasser auf die damals erhaltenen Ergebnisse zurückkommen und einige Beleganalysen veröffentlichen. Das zur Untersuchung verwendete technische Patentblau war ein Magnesiumsalz. Dasselbe ist sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen auf 110° bleiben noch 3 Mol. Wasser gebunden. Der Magnesiumgehalt entspricht nur einem Aequivalent, obwohl der Farbstoff zwei Sulfogruppen enthält. Die Behauptung, dafs event. ein saures Salz vorliegen konnte, wird dadurch hinfällig, weil nach dem Erwärmen mit Barytwasser und Ausfällen des Ueberschusses des letzteren mit Kohlensäure das ursprüngliche Product aus dem Filtrat wieder auskrystallisirte. Nach 66 stündigem Kochen des Farbstoffs mit starker Salzsäure werden die Sulfogruppen abgespalten und es bildet sich *m-Oxytetraäthyl-p-diamidotriphenylcarbinol*, das auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge als grünlicher Niederschlag ausfällt. Gegen heifse Natronlauge ist die Substanz beständig; sie spaltet damit nicht Diäthylamin ab. Beim Kochen des Farbstoffs mit Natronlauge wird dagegen Diäthylamin abgespalten und es entsteht ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff. Einen, dem untersuchten tech-

---

[1]) Patentbl. 18, 209. — [2]) Daselbst 12, 761; D. R.-P. Nr. 58483; vgl. Patentbl. 12, 869; 13, 120; D. R.-P. Nr. 58969, 60606. — [3]) Ann. Chem. **294**, 376. — [4]) D. R.-P. Nr. 64736.

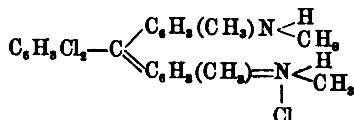
nischen Patentblau identischen Farbstoff erhielten die Verfasser nach der Patentbeschreibung[1]) aus m-Nitrobenzaldehyd und Diäthylanilin. Die beiden Substanzen wurden mit wasserfreier Oxalsäure auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Das Condensationsproduct, das *m-Nitroleukobrillantgrün*, $NO_2.C_6H_4.CH.[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$, wurde nach dem Abtreiben des Diäthylanilins aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln von prächtiger, gelbgrüner Fluorescenz. Schmelzp. 95 bis 96°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht aus der Nitroverbindung das *Amidoleukobrillantgrün*, das durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in das *Oxyleukobrillantgrün* übergeht. Letzteres wurde dann mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und hierauf mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zum Farbstoff oxydirt. Das Magnesiumsalz des Farbstoffs war, wie erwartet wurde, identisch mit dem technischen Product. Für die neue Synthese des Patentblaus verwendeten die Verfasser den p-Chlorbenzaldehyd[2]) als Ausgangsmaterial. Derselbe geht durch Nitriren glatt in p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd[3]), Schmelzp. 62°, über, welcher nun beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von neutralem Natriumsulfid das Halogen gegen die Sulfogruppe austauscht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natronsalz der *m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure*[4]) aus. Das *Natronsalz* krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser; das *Kaliumsalz*, durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumsulfit auf geschmolzenen p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd erhalten, ist etwas schwerer löslich und krystallisirt schöner. Durch Reduction dieser Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die entsprechende, in Wasser schwer lösliche *Amidobenzaldehydsulfosäure*[5]), die eine ebenfalls schwer lösliche, krystallisirte *Diazoverbindung* liefert. Die letztere geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *m-Oxybenzaldehydsulfosäure* oder durch Kochen mit Methylalkohol in *Methoxybenzaldehydsulfosäure* über. Die sämmtlichen Aldehydderivate können condensirt werden mit tertiären Basen zu Leukoverbindungen. Das Condensationsproduct aus Chlornitrobenzaldehyd und Diäthylanilin mit Hülfe von Oxalsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Product aus Chlornitrobenzaldehyd und Dimethylanilin mit Hülfe von Chlorzink bei Wasserbadtemperatur, die Leukobase des p-Chlor-m-

[1]) D. R.-P. Nr. 46384. — [2]) Ann. Chem. **247**, 367; **260**, 63; Erdmann, Chem. Präparatenkunde, S. 140. — [3]) D. R.-P. Nr. 62180; Erdmann, Chem. Präparatenkunde, S. 374. — [4]) D. R.-P. Nr. 61843. — [5]) D. R.-P. Nr. 61843.

nitromalachitgrüns, krystallisirt dagegen aus heifsem Alkohol in goldgelben Nadeln, Schmelzp. 133 bis 134°, und löst sich in verdünnter Schwefelsäure klar auf. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung entsteht daraus ein Farbstoff, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das *p-Chlor-m-Amidoleukomalachitgrün*, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 167 bis 167,5°. Das Condensationsproduct aus m-Nitrobenzaldehydsulfosäure und Dimethylanilin, die m-Nitromalachitgrün-p-monosulfosäure, kann aufserdem noch dargestellt werden durch Erhitzen des p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrüns mit 4 Vol. einer 30 proc. Lösung von Kaliumsulfit und 4 Vol. Alkohol im Autoclaven auf 140°. Die Condensation der Nitrobenzaldehydsulfosäure mit Dimethyl- oder Diäthylanilin kann entweder mit Zinkchlorid oder wasserfreier Oxalsäure bewirkt werden. Wenn die Schmelze mit Sodalösung alkalisch gemacht und die flüchtige Base mit Wasserdampf abdestillirt wird, so krystallisirt beim Stehen das Natronsalz der *Nitroleukomalachitgrünmonosulfosäure* bezw. der *Nitroleukobrillantgrünmonosulfosäure* in gelblichen Blättchen aus. Die letztere Säure wurde mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung reducirt. Die entstandene *m-Amidoleukobrillantgrünsulfosäure* scheidet sich in Form ihres schwer löslichen Ammonsalzes aus, wenn man die Reactionsmasse mit Ammoniak übersättigt. Die Substanz ist eine sehr schwache Säure, da sie einer alkalischen Lösung mit Chloroform entzogen werden kann. In Säuren, auch in verdünnter Essigsäure und Alkohol, ist sie leicht löslich, in heifsem Wasser schwer löslich. Heifse verdünnte Sodalösung nimmt die Säure klar auf, beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Natronsalz krystallinisch ab. Diese Amidosulfosäure läfst sich mit salpetriger Säure auf bekannte Weise in die *m-Oxyleukobrillantgrünsulfosäure* überführen, welche aus der Lösung auf Zusatz von Ammoniak ausfällt. Durch Eintragen der trockenen Oxysulfosäure in die fünffache Gewichtsmenge 20 Proc. Anhydrid enthaltende, rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine Disulfosäure, die nach dem Eingiefsen der Reactionsmasse in Wasser und Neutralisiren mit Calciumcarbonat in der Lösung enthalten ist. Das Filtrat liefert dann bei der Oxydation mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd und Schwefelsäure einen blaugrünen Säurefarbstoff, dessen Magnesiumsalz aus Wasser in blaugrünen, krystallwasserhaltigen Blättchen krystallisirt und in Zusammensetzung, Farbnüance, Intensität, sonstigen Eigenschaften und Reactionen mit Patentblau übereinstimmt. Auf gleiche Weise entsteht aus der Methoxybenzaldehydsulfosäure ein

dem Patentblau ähnlicher Farbstoff. Aus dieser Synthese des Patentblaus geht hervor, dafs eine Sulfogruppe in demselben Kern sich befindet, in dem auch die Hydroxylgruppe enthalten ist, und zwar in der p-Stellung zum Methankohlenstoff. Zum Schlufs behandelt Verfasser noch die Frage nach der Constitution des Patentblaus. *Kb.*

R. Gnehm und E. Bänziger. Untersuchung einiger Farbstoffe, die sich vom Chlorbenzaldehyd ableiten [1]). — Der Farbstoff *„Neusolidgrün 3 B in Krystallen“* der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel bildet ein grünes, glänzendes Krystallgemenge, dessen heifse, wässerige Lösung beim Erkalten gallertartig erstarrt. Die zu Grunde liegende Farbbase, das *Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinol*, $C_6H_3Cl_2C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2OH$, schmilzt nach wiederholtem Auflösen in Säure und Fällen mit Alkohol bei 168 bis 169° (uncorr.). Beim Aufbewahren zersetzt sich die Base langsam. Das „Neusolidgrün 3 B“ ist eine Mischung von 80 Proc. Nitrat und 20 Proc. Chlorhydrat. Zur Bildung der Krystalle ist einzig und allein das Zufügen von Natronsalpeter zur Farbstofflösung nothwendig. Zinksalze üben hierbei keinen Einflufs. — *„Neusolidgrün 2 B“* derselben Gesellschaft wird vermittelst rohem, Monochloraldehyd enthaltendem Dichlorbenzaldehyd gewonnen. Die abgeschiedene Base erwies sich als ein Gemenge von *Monochlor-* und *Dichlormalachitgrünbase.* Der Farbstoff selbst ist im Wesentlichen das salzsaure Salz. — *„Firnblau“* derselben Gesellschaft wird durch Condensation von 2-5-Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin und Oxydation der hierbei entstehenden Leukobase [2]) erhalten. Die zu Grunde liegende *Base*, $C_6H_3Cl_2C[C_6H_3.CH_3.NH.CH_3]_2OH$, ist gelbbraun und schmilzt bei 140°. Der Farbstoff enthält im Wesentlichen nur Salzsäure; seine Constitutionsformel ist:



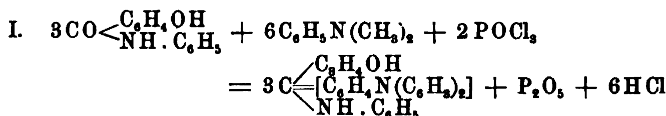
Sd.

E. Noelting. Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe [3]). — Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylanilid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entsteht eine Verbindung, die mit allen Eigenschaften eines Malachitgründerivates ausgestattet ist. Die durch Reduction dieser Verbindung

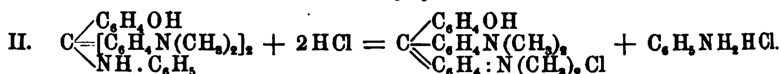
---

[1]) Ann. Chem. 296, 80—84. — [2]) D. R.-P. Nr. 71370 vom 10. December 1892. — [3]) Ber. 30, 2588.

erhaltene Leukobase ist identisch mit der von O. Fischer durch Condensation von Salicylaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Substanz. Den Verlauf der Reaction drückt Verfasser in folgenden Gleichungen aus:



I. $3CO<{}^{C_6H_4OH}_{NH.C_6H_5} + 6C_6H_5N(CH_3)_2 + 2POCl_3 = 3C\lessgtr^{C_6H_4OH}_{[C_6H_4N(C_6H_5)_2] \ldots NH.C_6H_5} + P_2O_5 + 6HCl$



II. $C\lessgtr^{C_6H_4OH}_{[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \ldots NH.C_6H_5} + 2HCl = C\lessgtr^{C_6H_4OH}_{C_6H_4N(CH_3)_2 \ldots C_6H_4:N(CH_3)_2Cl} + C_6H_5NH_2HCl.$

Wie das Salicylanilid verhält sich auch das Anilid der o-Kresotinsäure und der o-Oxynaphtoësäure. Dagegen bilden die Anilide der m- und p-Oxybenzoësäure, der o-Nitro- und o-Amidobenzoësäure keine solche Malachitgründerivate. Die Condensation der tertiären Amine mit Benzaniliden zu Farbstoffen der Malachitgrünreihe scheint hiernach nur stattzufinden, wenn im Benzoësäurerest eine o-ständige Hydroxylgruppe vorhanden ist. *Kb.*

Joh. Rud. Geigy u. Co., Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst o-Sulfobenzaldehyd[1]). D. R.-P. Nr. 90486. — Nach diesem Zusatz zum Hauptpatent[2]) werden die durch Condensation von o-Sulfobenzaldehyd mit Methyl-, Aethyl- oder Dibenzylanilin entstandenenen Leukomonosulfosäuren zunächst durch Sulfiren in die Leukotrisulfosäuren und dann durch Oxydation in die Farbstoffe des Hauptpatentes verwandelt. Hierbei kann man auch bei vorsichtiger Sulfirung die Leukodisulfosäuren erhalten, die durch Oxydation in Farbstoffe übergehen, welche sich in ihrer Nüance etwas von den trisulfirten Verbindungen unterscheiden. Unsymmetrische Leukodi- und -trisulfosäuren lassen sich ebenfalls darstellen durch Condensation von o-Sulfobenzaldehyd mit 1 Mol. Mono- oder Dialkylanilin und 1 Mol. Methyl-, Aethyl- oder Dibenzylanilinmonosulfosäure oder Dibenzylanilindisulfosäure. Durch Oxydation dieser unsymmetrischen Producte entstehen alkaliechte Farbstoffe, die Wolle in schwach saurem Bade grün bis blau färben. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst Benzaldehyd-2-5-disulfosäure[3]). D. R.-P. Nr. 91315. — Nach diesem Verfahren wird an Stelle des o-Sulfobenzaldehyds in den Patenten Nr. 89397 und 90486[4]) eine Di-

[1]) Patentbl. 18, 106. — [2]) Daselbst 17, 869; D. R.-P. Nr. 89397. — [3]) Patentbl. 18, 275. — [4]) Daselbst 17, 869; 18, 106.

sulfosäure des Benzaldehyds mit einer orthoständigen Sulfogruppe, z. B. die Benzaldehyd-2-5-disulfosäure, verwendet. Von den mit dieser Säure hergestellten blaugrünen, alkaliechten Farbstoffen sind einige durch gröfsere Affinität zur Wollfaser und besseres Ausziehen der Farbbäder ausgezeichnet gegenüber den Farbstoffen des Haupt- und Zusatzpatentes. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst asymmetrischen m-Chlor-o-sulfobenzaldehyds[1]. D. R.-P. Nr. 91818. — Nach diesem dritten Zusatz kann in dem Verfahren des Hauptpatentes[2] der o-Sulfobenzaldehyd durch m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd ersetzt werden. Diese daraus hergestellten Farbstoffe sind im Gegensatz zu den nicht chlorirten etwas grünstichiger. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung alkaliechter grüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe[3]. D. R.-P. Nr. 93701. — Die durch Condensation der Benzaldehyd-o-sulfosäure, sowie der m-Chlorbenzaldehyd-o-sulfosäure mit alkylirten aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren entstehenden Leukosulfosäuren werden durch Nitriren in Mononitroleukosulfosäuren und letztere durch Oxydation in die entsprechenden Farbstoffe übergeführt. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittelst o-Chlorbenzaldehyd[4]. D. R.-P. Nr. 94126. — Durch Condensation von o-Chlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethyl- oder Monoäthyl-o-toluidin entstehen Leukobasen, die durch Oxydation in saurer Lösung in blaugrüne basische Triphenylmethanfarbstoffe übergehen. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung alkaliechter blaugrüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe[5]. D. R.-P. Nr. 94504. — Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäuren werden mit alkylirten, aromatischen Aminen condensirt und die entstandenen Leukosulfosäuren durch Oxydation in die *Farbstoffe der Malachitgrünreihe* übergeführt. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines chlorhaltigen blauen Farbstoffes der Triphenylmethanreihe[6]. D. R.-P. Nr. 90771. — Ersetzt man in den Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe die Sulfogruppe durch gewisse andere negative Substituenten, so geht dadurch der Charakter als Säurefarbstoff nicht verloren. Man erhält diese

---

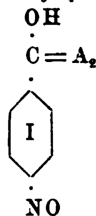
[1] Patentbl. 18, 308. — [2] Daselbst 17, 869; D. R.-P. Nr. 89397; vgl. die vorstehenden Referate. — [3] Patentbl. 18, 720. — [4] Daselbst, S. 801. — [5] Daselbst, S. 820. — [6] Daselbst, S. 190.

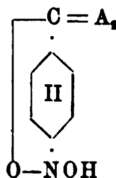
Farbstoffe bei Anwendung von gechlorten Componenten, z. B. des o-Chlor-p-dimethylamidobenzaldehyds und des m-Chlordimethylanilins. Die Producte finden in ähnlicher Weise Verwendung wie Säureviolett und Patentblau, lassen sich aber auch in neutralem Bade auf Wolle und mittelst Tanninbeize auf Baumwolle fixiren. Die Ausfärbungen zeichnen sich gegenüber denen der entsprechenden, nicht chlorirten Triphenylmethanderivate durch eine intensivere blaue Nüance und gröfsere Echtheit aus. *Kb.*

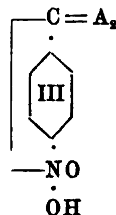
Jacob Meyer, Berlin. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Triphenylmethanreihe[1]). D. R.-P. Nr. 94500. — Durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Phenyl-β-naphtylamin mittelst concentrirter Schwefelsäure entsteht ein Product, das durch Sulfiren einen werthvollen, blauen Farbstoff liefert. *Kb.*

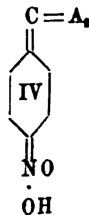
Maurice Prud'homme. Neue Methoden zur Ueberführung der Paranitrodiaminotriphenylmethane in Fuchsine oder in Basen, die den Fuchsinen entsprechen[2]). — Paranitrodiaminotriphenylmethan wird beim Erhitzen mit Alkali in eine Verbindung übergeführt, die durch Reductionsmittel in p-Fuchsin oder in eine ähnliche Base verwandelt werden kann, je nachdem man die Reduction in saurer oder alkalischer Flüssigkeit vornimmt. Man kocht 1 g der Nitroverbindung, 10 g Aetznatron von 38°, 80 g H_2O und 160 g 95 proc. Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, destillirt hierauf den Alkohol ab und fällt mit Salzwasser. Das bei dieser Reaction entstandene Product färbt in saurer Lösung tannirte Baumwolle violettblau, Wolle und Seide violett. Verfasser schliefst daraus, dafs die Nitroleukobase in ein Carbinol oder eine andere Base übergegangen ist, und dafs diese Veränderung eingetreten ist durch die Wanderung eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe. Für diese Verbindung ist demnach eine der vier folgenden Formeln zu wählen:











---

[1]) Patentbl. 18, 836. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 654.

Von diesen vier Formeln scheidet Verfasser Nr. III und IV aus verschiedenen Gründen aus, so dafs nur die Formel I eines Nitrosocarbinols und die Formel II einer dem Chinonoxim analogen Verbindung in Betracht gezogen werden kann. Bei der erwähnten Reaction entstehen nun in der That diese beiden Verbindungen, die besonders bei Verwendung von p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan leicht im krystallisirten Zustande getrennt werden können. Man erhitzt im Wasserbade am Rückflufskühler 1 g tetramethylirte Leukobase, 10 g Natronlauge von 38°, 80 g Wasser und 160 g Alkohol ungefähr eine bis anderthalb Stunden oder so lange, bis alle Base gelöst ist. Die kochend heifs filtrirte Lösung bleibt 24 Stunden in Ruhe. Nach dieser Zeit filtrirt man die ausgeschiedenen *rothen* Krystalle ab und wäscht dieselben mit destillirtem Wasser. Aus der Mutterlauge krystallisiren nach einigen Tagen *gelbe* Krystalle aus. Der Rest des gelben Körpers wird schliefslich nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser durch Zusatz von Kochsalz in Form eines gelben Pulvers gefällt. Der rothe Körper schmilzt bei 100 bis 105° unter theilweiser Zersetzung, die gelben Krystalle schmelzen bei 142 bis 143°. Durch Reductionsmittel, in saurer oder alkalischer Flüssigkeit, gehen beide Körper endlich in tetramethylirtes Fuchsinviolett über; ferner reagiren sie beide mit Phenolen und aromatischen Aminen unter Bildung derselben Farbstoffe. Nur in ihrem Verhalten gegen Säuren unterscheiden sie sich. Der rothe Körper löst sich in verdünnten Mineralsäuren oder concentrirter Essigsäure, besonders in Gegenwart von Alkohol direct mit blauer Farbe auf. Die Lösung färbt Seide und tannirte Baumwolle blaugrau. Die Färbung der Flüssigkeit verändert sich aber langsam und geht in eine gelbgrüne über. Der gelbe Körper löst sich ebenfalls in Säuren, aber die Lösung ist fast farblos und nimmt erst bei längerem Erhitzen eine gelbgrüne Farbe an. Verfasser nimmt für die gelbe Verbindung die durch Formel I und für die rothe Verbindung die durch Formel II ausgedrückte Constitution an. In den berichteten Thatsachen findet Verfasser eine Bestätigung der von Rosenstiehl dem Fuchsin beigelegten Formel. *Kb.*

Paul Bourcet. Ueber das p-Benzoyltoluol[1]). — Verfasser berichtet über die in seiner früheren Mittheilung[2]) erwähnten Verbindungen. ***Trinitro-p-benzoyltriphenylmethan***, durch Nitriren des p-Benzoyltriphenylmethans erhalten, bildet gelbliche, monokline Krystalle oder, wenn gefällt, ein weifses, am Lichte rasch gelb

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 81. — [2]) JB. f. 1896, S. 1412.

werdendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in Aether und Alkohol, leichter löslich in Benzol, Chloroform und kochender Essigsäure. Es schmilzt gegen 74 bis 75° zu einer hellgelben Flüssigkeit, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat im Oelbade bei 220° entsteht Benzoësäure, woraus hervorgeht, dafs dem Nitroproduct die nachstehende Formel zukommt: $C_6H_5CONO_2{-}C_6H_3 . CH . (C_6H_4NO_2)_2$. Durch Oxydation des Nitrokörpers mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das *p-Benzoyltrinitrotriphenylcarbinol*, Schmelzp. 88°. Durch Reduction des Carbinols mit der auf die Nitrogruppen berechneten Menge Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhält man das essigsaure *p-Benzoylpararosanilin*. Die Lösung dieser Verbindung färbt Seide, Wolle und Baumwolle ohne Beizen blafsgrün. Reducirt man aber mit einem Ueberschufs von Zinkstaub, so fällt nach dem Filtriren auf Zusatz von Kaliumcarbonat ein Niederschlag, aus dessen heifser, alkoholischer Lösung sich beim Erkalten kleine, schwachgraue Krystalle absetzen, welche die *Leukobase* des *p-Benzoylpararosanilins* darstellen. Die Verbindung beginnt bei 115° sich zu schwärzen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. *Kb.*

Read Holliday Sons, Ltd. und H. Dean in Huddersfield. Verfahren zur Herstellung blauer, basischer Farbstoffe [1]). — Es wurde vorgeschlagen, im Rosanilinprocefs das Anilin durch *Diamidodiphenylmethan* zu ersetzen, wodurch *Triphenylmethanfarbstoffe* entstehen, deren Chlorhydrate in Wasser leichter löslich sind, und welche eine gröfsere Affinität zur Baumwollfaser besitzen. *Sd.*

Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und Fuchsin mittelst p-Amidobenzylalkohol [2]). D. R.-P. Nr. 93540. — Parafuchsin und seine Homologen werden dargestellt durch Erhitzen von p-Amidobenzylalkohol oder Anhydro-p-amidobenzylalkohol mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. mit o-Toluidin und dessen Chlorhydrat in Gegenwart von Oxydationsmitteln auf 150 bis 170°. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Paraleukanilin [3]). D. R.-P. Nr. 93699. — Nach diesem Verfahren wird reines Paraleukanilin dargestellt durch Einwirkung von Methylendiphenylhydroxylamin [4]) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Form-

---

[1]) Chem. Ind. 21, 581; Engl. Pat. Nr. 11309 vom 23. Mai 1896. — [2]) Patentbl. 18, 592. — [3]) Daselbst, S. 609. — [4]) Daselbst 17, 610; D. R.-P. Nr. 87972.

aldehyd auf überschüssiges Anilin und dessen Chlorhydrat, sowie durch Condensation von Phenylhydroxylamin, Formaldehyd, Anilin und dessen Chlorydrat. Die Reaction vollzieht sich beim Erwärmen der Mischung auf 100°. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgekocht und die erhaltenen Krystalle getrocknet. *Kb.*

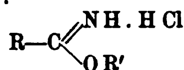
Maurice Prud'homme. Ueber die Reduction der Farbstoffe vom Typus des Fuchsins und Malachitgrüns [1]). — Durch vorsichtige Reduction der Farbstoffe mit Zinkstaub in kalter, sehr verdünnter essigsaurer Lösung erhielt Verfasser farblose Flüssigkeiten, die zwar durch Kochen oder in längerer Berührung mit Luft ihre Färbungen wieder erlangten, aber die Farbe ist von geringerer Intensität wie die ursprüngliche. Verfasser interpretirt diese Erscheinung wie folgt: Ein Theil des Farbstoffs wird durch den nascirenden Wasserstoff zur Leukobase reducirt, ein anderer Theil fixirt an jeder Amidogruppe 2 At. Wasserstoff und bildet damit farblose Verbindungen, $C.Cl.(C_6H_4NH_4)_3$, ähnlich denen, welche die Farbstoffe mit Säuren geben. Die Farbstoffe der Fuchsin- und Malachitgrünclasse lassen sich von anderen durch folgende Eigenschaften unterscheiden: 1. Durch vorsichtige Reduction geben sie ein Leukoderivat, das sich an der Luft wieder färbt, aber ohne die Intensität der ursprünglichen Nüance zu erreichen. 2. Durch völlige Reduction geben sie Leukobasen, welche sich an der Luft nicht mehr färben, wohl aber unter Mithülfe von Bleisuperoxyd. *Kb.*

A. Rosenstiehl. Ueber das vermeintliche Tetrachlorhydrat des Leukanilins. Antwort an Miolati [2]). — Nach Ansicht des Verfassers genügen die von Miolati gefundenen Analysenresultate nicht, um die Existenz eines Tetrachlorhydrates des Leukanilins als erwiesen annehmen zu können. *Kb.*

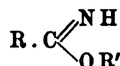
Derselbe. Vergleich zwischen den Imidoäthern und den Rosanilinen. Antwort an Miolati [3]). — Miolati entgegnete auf die vom Verfasser aus seiner Untersuchung [4]) über die Einwirkung der Säuren auf die Fuchsine gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs nach Pinner [5]) die Imidoäther auch die Eigenschaft haben, 2 Mol. Salzsäure zu binden. Verfasser macht nun einen Vergleich zwischen beiden Körperclassen. Die Formeln der Chlorhydrate der Rosaniline und Imidoäther weisen Analogien auf, die aber

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 376. — [2]) Daselbst, S. 193. — [3]) Daselbst, S. 373. — [4]) JB. f. 1893, S. 1245. — [5]) Ber. 26, 2221; 28, 1701; Gazz. chim. ital. 25, II, 217.

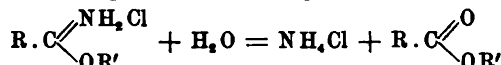
aufhören, sobald man die Einwirkung der Reagentien prüft. Wenn man auf das Chlorhydrat:



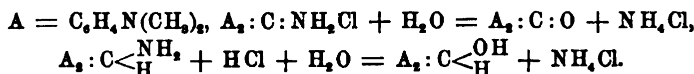
Alkalicarbonat einwirken läfst, so erhält man eine wasserfreie Base:



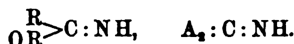
in den Fuchsinen findet bei gleicher Behandlung ein Ersatz des Chlors durch Hydroxyl statt. Die Chlorhydrate der Imidoäther werden im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



Die Leichtigkeit, mit der der Stickstoff durch Wasser vom Methankohlenstoff abgespalten wird, findet man wieder bei dem Auramin und dessen Leukoderivat:



Es besteht demnach Analogie zwischen den Imidoäthern und Auraminen. Beide Körperclassen liefern bei der Behandlung mit Alkali in wässeriger Lösung wasserfreie Basen. Die Formeln dieser Basen sind:



Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Imidoäther und die Auramine von den Fuchsinen. Letztere sind Körper ohne Analogie. *Kb.*

P. Cazeneuve. Ueber den Unterschied des Fuchsins S und des gewöhnlichen Fuchsins bei der Schiff'schen Reaction [1]). — Verfasser bespricht die Mittheilung von Lefèvre [2]) und hält seine Behauptung [3]) aufrecht, dafs Fuchsin S nicht die Schiff'sche Reaction zeigt. *Kb.*

Leon Lefèvre. Ueber die Schiff'sche Reaction, angewandt auf das Fuchsin S [4]). — Verfasser erwidert auf die Mittheilung von Cazeneuve [5]), dafs unter gewöhnlichen Bedingungen die Schiff'sche Reaction auch mit Fuchsin S eintritt, wenn auch etwas langsamer als mit reinem Fuchsin. Der Erfolg der Reaction hängt ab von den Mengen der reagirenden Substanzen. *Kb.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 196. — [2]) JB. f. 1896, S. 1220. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 723. — [4]) Daselbst [3] 17, 535. — [5]) Daselbst [3] 15, 723 u. 1169; vorstehendes Referat.

P. Cazeneuve. Ueber die Anwendung der Schiff'schen Reaction auf einige substituirte Fuchsine[1]). — Verfasser hat die durch Schwefeldioxyd entfärbten Lösungen der nachstehenden Fuchsinderivate auf das Verhalten gegen Aldehyde geprüft. Es wurden nach dieser Richtung hin *Tetraäthylmethylphenylrosanilinchlorhydrat* und die *Monosulfosäure* dieser Base, ferner *Diäthyldimethyldiphenylpararosanilinchlorhydrat* und dessen *Disulfosäure* untersucht. Für jedes dieser Fuchsine wurde folgende Lösung hergestellt: Wasser 200 ccm; Fuchsinlösung, $^1/_{1000}$, 30 ccm; Natriumbisulfit, 34° B., 20 ccm; Schwefelsäure, 66° B., 3 ccm. Die Schwefelsäure wurde der Lösung des Fuchsins erst nach Zusatz des Natriumbisulfits hinzugefügt. Diese hexa-, hepta- und octosubstituirten Fuchsine entfärben sich unter diesen Bedingungen sehr langsam. Das Diäthyldimethyldiphenylpararosanilin giebt jedoch einen schwachen, blauen, unlöslichen Niederschlag und dessen Monosulfosäure bewahrt eine schwach grünliche Färbung. Alle diese Lösungen sind keine Reagentien auf Aldehyde. Selbst reichliche Mengen von Aldehyden bewirken keine Reaction. Diese Fuchsine geben demnach ebenso wenig wie Fuchsin S die Schiff'sche Reaction, die doch mit gewöhnlichem Fuchsin und einigen Homologen desselben, wie o-Tolyl- und Xylylfuchsin, so empfindlich ist. *Kb.*

R. Gnehm. Verhalten von fuchsingefärbten Materialien zu Lösungsmitteln[2]). — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung[3]) über das eigenthümliche Verhalten von Seide und Glasperlen, die mit Fuchsin bezw. Rosanilin u. s. w. gefärbt waren, gegenüber Alkohol theilt Verfasser mit, dafs er die wieder aufgenommene Untersuchung auch auf die Anwendung anderer Lösungsmittel ausgedehnt habe. Der Ablösungsprocefs des Farbstoffs von der Faser scheint mehr von der Beschaffenheit der Seide und der Art der Extraction abhängig zu sein als davon, ob die Färbungen in einer gleichmäfsigen Stärke und unter denselben Bedingungen hergestellt worden sind. Die bei der Extraction gefärbter Glasperlen gemachten Beobachtungen stimmen mit den früher angegebenen überein. Verfasser beabsichtigt die Fortsetzung der Versuche. *Kb.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Darstellung von Rhodamindialkylamiden[4]). Franz. Pat. Nr. 263318. — Rhodamine (salzsaures Diäthylrhodamin, Tetraäthylrhodamin)

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 998. — [2]) Färberzeitg. 8, 119. — [3]) Daselbst 5, 361. — [4]) Chemikerzeit. 21, 539.

werden mit Phosphoroxychlorid auf höhere Temperaturen erhitzt. Nach beendigter Reaction wird das Product abgekühlt, das überschüssige Oxychlorid mit Benzol entzogen und der Rückstand mit Dialkylaminen (Diäthyl-, Diamylamin) in Chloroformlösung erwärmt. Nach dem Abtreiben des Chloroforms löst man das Product in Salzsäure und fällt die Farbstoffe als Chlorzinkdoppelsalze. Die Lösungen der *Rhodamindialkylamide* zeigen lebhafte Fluorescenz. Kaustische Alkalien, jedoch nicht Carbonate, zersetzen die Farbstoffe. *Sd.*

H. R. Vidal, Paris. Darstellung von Carboxylderivaten der Amido- und Oxytriphenylmethane [1]). Franz. Pat. Nr. 264384. — Man erhält *carboxylirte Aurine* [2]), wenn man Salicylsäure (oder m-Oxybenzoësäure, Oxy-β-naphtoësäure, Oxyzimmtsäure) mit Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt. Je nach der Menge der verwendeten Oxysäure entstehen mono-, di- und tricarboxylirte Derivate. Benutzt man an Stelle der Oxysäuren Amidosäuren (o- oder m-Amidobenzoësäure), so gelangt man zu den entsprechenden Amidoderivaten der carboxylirten Aurine. In diesem Verfahren lassen sich endlich die Schwefelsäure und Oxalsäure durch Chlorzink und Ameisensäure ersetzen. *Sd.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

L. Vanino [3]) hat seine früheren, gemeinsam mit v. Pechmann [4]) und E. Thiele [5]) unternommenen Untersuchungen über *Acylsuperoxyde* fortgesetzt. Den schon früher (l. c.) beschriebenen Eigenschaften des *Benzoylsuperoxyds* ist noch hinzuzufügen, dafs dasselbe wie Chlorkalk riecht und in fast allen üblichen Lösungsmitteln, so auch in Wasser, löslich ist. Gegen concentrirte Salzsäure ist es sehr beständig, es zersetzt sich erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre über 120°. Flufssäure wirkt auf dasselbe nicht ein, während Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Jod damit reagiren. Formaldehyd reducirt das Benzoylsuperoxyd ebenfalls in alkalischer Lösung unter Kohlensäureentwickelung. Cyankalium detonirt beim Erhitzen mit trockenem Benzoylsuperoxyd. Auffallend beständig verhält sich das Benzoylsuperoxyd gegen Zink

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 879. — [2]) Irrthümlicher Weise erscheint in der Chemikerzeit. antsatt Aurin „Amin“ und anstatt Salicylsäure „Salzsäure“ angeführt. — [3]) Ber. 30, 2003. — [4]) Ber. 27, 1510. — [5]) JB. f. 1896, S. 674; Ber. 29, 1724.

und Salzsäure, sowie auch gegen Natriumamalgam in der Kälte. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Benzoylsuperoxyd unverändert auf. Verdünnte Salpetersäure bleibt selbst bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung auf dasselbe, bei höherer Temperatur erfolgt aber unter Verflüssigung des Körpers heftigste Explosion. Beim dreiviertelstündigen Erhitzen einer Lösung von Benzoylsuperoxyd in concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,505 erhält man neben verschiedenen Nitrobenzoësäuren und Benzoësäure der Hauptsache nach *Nitrobenzoylsuperoxyd*, $C_{14}H_8N_2O_8$, welches weifse oder auch blafsgelbe, bei 140 bis 141° schmelzende, in Aether, Aceton und Benzol leicht lösliche, prismatische Krystalle bildet. Beim Erhitzen desselben mit Eisessig tritt Zersetzung ein, beim Kochen mit Kalilauge Sauerstoffentwickelung. Beim Behandeln des Nitrobenzoylsuperoxyds mit alkoholischem Ammoniak erhält man aus absolutem Alkohol in flachen Spiefsen krystallisirendes *nitrobenzoësaures Ammonium*, $C_7HN_2O_4$. Während Benzoylsuperoxyd beim Eintragen in eine ätherische Phenylhydrazinlösung Monobenzoylphenylhydrazin und Benzoësäure liefert, giebt Nitrobenzoylsuperoxyd unter gleichen Bedingungen *nitrobenzoësaures Phenylhydrazin*, $C_{13}H_{13}N_3O_4$, welches kleine kurze, oberflächlich schwach gelblich gefärbte, an der Luft sich bald bräunende, bei 142 bis 143° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nädelchen bildet. Phtalyl-, Succinyl- und Fumarsäure-Peroxyd analog dem Benzoylperoxyd zu nitriren, gelang nicht. *Wt.*

A. Einhorn[1]) hat sich ein Verfahren zur Darstellung hexahydrirter Benzylamincarbonsäuren patentiren lassen, zu welchem Ende die Benzylamincarbonsäuren und ihre Alkylderivate in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt werden. Die hierbei entstehenden Hexahydroderivate werden oft in zwei stereoisomeren Formen als cis- und trans-Verbindungen erhalten. So giebt die *o-Diäthylbenzylamincarbonsäure* bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zwei Hexahydroderivate, welche sich durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit Wasser trennen lassen, indem die cis-Verbindung im Amylalkohol zurückbleibt, während die trans-Verbindung in das Wasser übergeht. Die *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* bildet ein Oel von betäubendem Geruch; das *salzsaure Salz* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 236 bis 238° schmelzenden Nadeln. Die *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* stellt, aus Aceton krystallisirt, feine,

[1]) Patentbl. 18, 273; D. R.-P. Nr. 91812.

lange, geruchlose, bei 97° schmelzende Nadeln dar. Das *salzsaure Salz* ist ein Syrup. Auch von der *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure* und der *p-Benzylamincarbonsäure* wurden Hexahydroderivate erhalten. Die Verbindungen sollen für medicinische Zwecke Verwendung finden. *Wt.*

A. Hantzsch[1]) stellte eine *vergleichende Untersuchung der echten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid* an, welches nach seiner Auffassung nicht das wirkliche Amid der Salpetersäure NO_2-NH_2 darstellt, sondern einer hydroxylhaltigen Formel und zwar derselben Formel, HO–N=N–OH, wie die untersalpetrige Säure, entspricht, ihr also stereoisomer ist. Zum Vergleich mit dem Nitramid wurden folgende Amide herangezogen: Benzolsulfamid, o-, m-, p-Nitrobenzolsulfamid, Benzsulfanilid, Benzamid, o-Nitrobenzamid, Formanilid, Nitracet-p-toluid, Dinitracetanilid, Phtalimid, Trichloracetamid, Acetbromamid, Thiobenzanilid, Thioformanilid und Thioharnstoff. Bezüglich der Darstellung einiger Amide ist im Voraus zu bemerken, dafs das *Benzbromamid*, $C_6H_5CONHBr$, am besten durch Bromiren von Benzamid in alkalischer Lösung (5 g Benzamid, 7 g Aetzkali, 6,7 g Brom und 70 g Wasser), Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol in weifsen, bei 130 bis 133° schmelzenden Tafeln gewonnen wird. Bei der Darstellung des *Thiobenzanilids* vom Schmelzp. 96° aus Benzanilid und frisch destillirtem Phosphorpentasulfid wird das Product aus der alkalischen Lösung zweckmäfsig nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure ausgefällt. Von der Trichlormethylsulfonsäure irgend welche Amide darzustellen, gelang nicht, dagegen wurde nachgewiesen, dafs die von Mc. Gowan[2]) als Trichlormethylsulfonanilid, $CCl_3SO_2NHC_6H_5$, angesprochene Verbindung wahrscheinlich dichlormethylsulfonsaures Anilin von der Formel $CHCl_2SO_3 . NH_3C_6H_5$ ist. Bei dem Vergleich der oben angeführten Säureamide mit dem sogenannten Nitramid wurden dieselben auf ihre Natur als Säuren und auf ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, untersucht und nachgewiesen, dafs sie alle im Gegensatz zu dem Nitramid neutral reagiren, dafs ihre Leitfähigkeit aufserordentlich gering ist und dafs, während das Nitramid in ätherischer Lösung durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas sofort in das Ammoniumsalz übergeführt wird, kein einziges echtes Säureamid durch Ammoniakgas in ätherischer oder alkoholischer Lösung in ein Ammoniumsalz umgewandelt werden kann. Hieran anschliefsende Versuche zur Isolirung der beiden möglichen structur-

---

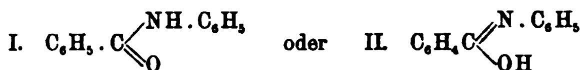
[1]) Ann. Chem. 296, 84. — [2]) JB. f. 1884, S. 1306.

isomeren Formen von Säureamiden, R–CO–NH_2 (echtes Säureamid), und R–COH=NH (Isosäureamid) blieben gänzlich erfolglos, und konnte auch nicht nachgewiesen werden, ob die von Gattermann[1]) beschriebenen zwei Modificationen des p-Nitracettoluids in Zusammenhang mit diesen beiden Structurtypen stehen. Dafs aber trotz der Unmöglichkeit, die beiden Structurisomeren zu isoliren, die Salze der Amide selbst dann auf den Hydroxyltypus RC(OH)=NH bezogen werden könnten, wenn die freien Amide auch wirklich nach der Formel $RCONH_2$ constituirt sind, dafür wurde auf die Nitroparaffine als Beispiel hingewiesen, indem das Nitromethan sicher die Formel CH_3NO_2, das Nitromethannatrium ebenso sicher die Formel CH_2NOONa[2]) besitzt. Für die Constitution der Säureamidsalze als RCOMe=NH spricht weiter, dafs, wie Tafel[3]) gefunden, die Silbersalze durch Jodmethyl in Imidoäther, $RCOCH_3$=NH, übergeführt werden, womit die Existenz einer hydroxylhaltigen Form sicher nachgewiesen ist. Wenn ferner, wie Cohen und Archedeacon[4]) fanden, Benzamid mit Natriumäthylat ein Additionsproduct giebt, welches wahrscheinlich die Formel $C_6H_5C(–ONa, –OC_2H_5, –NH_2)$ besitzt, so kann durch wässerige Alkalien wohl auch primär ein analoges Additionsproduct, $C_6H_5–C(–ONa, –OH, –NH_2)$, gebildet werden, und aus beiden kann durch Austritt von Wasser bezw. Alkohol nur das Salz C_6H_5CONa=NH, aber nicht das Salz C_6H_5–CO–NHNa hervorgehen. Abweichend von allen echten Salzen der Säureamide verhalten sich allein die Quecksilbersäureamide, nicht nur wegen ihrer leichten Bildung, grofsen Stabilität in wässeriger Lösung, Löslichkeit in indifferenten, organischen Lösungsmitteln, sondern auch bezüglich ihres Leitvermögens. Die Versuche endlich zur Isolirung der beiden tautomeren Thioamide blieben ebenfalls ergebnifslos. Es fand sich, dafs der bei 180° schmelzende Thioharnstoff, welcher beim raschen Erhitzen auf 180° und sofortigem Abkühlen nunmehr bei 149° schmilzt, dabei nicht in eine tautomere Form übergeht, sondern zum gröfsten Theil in Rhodanammonium (etwas über 70 Proc.) zurückverwandelt wird. Auffallend ist nur, dafs umgekehrt beim Erhitzen von Rhodanammonium auf ca. 180° nur etwa 15 bis 16 Proc. Thioharnstoff gebildet werden. Die Angabe endlich von Reynolds und Claus, welche vielleicht im Zusammenhang mit der Frage der Isomerisation des Thioharnstoffs zu stehen schien, nach welcher nämlich zwar das Nitrat,

[1]) JB. f. 1890, S. 673 f. — [2]) Hantzsch und O. W. Schulze, JB. f. 1896, S. 1080. — [3]) JB. f. 1890, S. 1756 ff. — [4]) JB. f. 1896, S. 1094.

nicht aber das Chlorid des Thioharnstoffs durch directe Behandlung desselben mit den betreffenden Säuren gebildet würde, erwies sich als unrichtig, indem man das Chlorid des Thioharnstoffs mit Leichtigkeit direct erhält, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit Salzsäuregas sättigt und dann mit Aether fällt. *Wt.*

N. Knight. The Constitution of Benzanilide[1]. — Dem Benzanilid kann entweder die Constitution:



zukommen. Entspricht das Benzanilid der Formel I., so war zu erwarten, dafs die Einwirkung von Sulfoanilid, $C_6H_5.SO_2NHC_6H_5$, auf Benzoylchlorid zu demselben Körper, $C_6H_5.C(=O).N(C_6H_5).SO_2.C_6H_5$, führen sollte, wie die Einwirkung von Benzanilid auf Benzolsulfonchlorid, $C_6H_5SO_2Cl$. Dagegen würden nach Formel II. die verschiedenen Producte:



zu erwarten sein. Die Versuche lehrten jedoch, dafs die Reaction von Benzolsulfoanilid und Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoylanilid, $(C_6H_5CO)_2N.C_6H_5$, vom Schmelzp. 151° verlief. Daneben entstand das Anilinsalz der Benzolsulfonsäure, deren schöne Krystalle bei 231° schmelzen. Bei einigen Versuchen wurden auch bei 212° schmelzende Tafeln in sehr geringer Menge beobachtet. Die Bildung des Dibenzoylanilids erklärte sich Verfasser unter Annahme von intermediären Producten, die jedoch nicht isolirt werden konnten. *Mr.*

G. Young und H. Annable. Benzoylphenylsemicarbazid[2]. — Verfasser haben bereits früher den Schmelzpunkt des *Benzoylphenylsemicarbazids* in Uebereinstimmung mit Michaelis und Schmidt[3] zu 202 bis 203° gefunden, während das von Widman[4] dargestellte Product den Schmelzp. 210 bis 212° zeigte. Letzteres Präparat löst sich nicht in siedendem Benzol und verändert in Berührung damit seinen Schmelzpunkt nicht, wogegen das Benzoylphenylsemicarbazid der Verfasser sich aus siedendem Benzol umkrystallisiren läfst. Kocht man nun längere Zeit dieses Product mit Wasser, so steigt der Schmelzpunkt langsam an.

---

[1] Amer. Chem. J. 19, 152—155. — [2] Chem. News 76, 286—287. — [3] JB. f. 1887, S. 1205 ff. — [4] JB. f. 1893, S. 1954.

Aehnliches Verhalten wurde bei siedendem Wasser beobachtet, worin das Product des Verfassers leicht und ohne Veränderung löslich ist, während der Körper von Widman schwer löslich ist und gleichzeitig niedriger schmelzend wird. Verfasser konnten nun feststellen, dafs je nach den Bedingungen Benzoylchlorid auf Phenylsemicarbazid unter Bildung verschiedener Formen desselben Körpers einwirkt. Es wurden so drei Darstellungen erhalten, die bei 202 bis 203°, bei 205 bis 206° und bei 210 bis 211° schmolzen und in einander umgewandelt werden konnten. Die Verbindungen zeigen verschiedene Krystallstructur, verschiedene Löslichkeit und Dichte. Die am höchsten schmelzende Form geht nur unter Umlagerung in die anderen in Lösung, während die letzteren in Lösung bestehen und darin ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind. *Mr.*

H. v. Pechmann. Ueber gemischte Amidine[1]). — Wie bekannt, erhält man statt der beiden stellungsisomeren Amidine R.C(:NX).NHY und R.C(.NHX):NY immer nur *ein* Product. Die Amidine zeigen aber gegen Methyljodid ein verschiedenes Verhalten. Wenn X und Y einander nahestehende (aromatische) Radicale sind, so entstehen gleichzeitig die beiden Methylderivate R.C(:NX).N(CH_3)Y und R.C(:NCH_3X):NY; die Amidine reagiren also tautomer. Sind dagegen X und Y sehr verschieden, z. B. X aliphatisch und Y aromatisch, so entsteht nur ein einziges Methylderivat, aus dessen Constitution man auf die Stellung des Imidwasserstoffatoms im ursprünglichen Amidin zurückschliefsen kann. Von den beiden möglichen Formeln des *Benzenylphenylamidins*, I. C_6H_5.C(:NH)(.NHC_6H_5) und II. C_6H_5.C(.NH_2):NC_6H_5, bevorzugte Bernthsen[2]) die erste, Lossen und Mierau[3]) die zweite. Mit Jodmethyl giebt es nur *eine* Methylverbindung, C_6H_5.C(:NH).N(CH_3).C_6H_5, woraus Verfasser schliefst, dafs ihm ausschliefslich die erste Formel zukomme. Das nämliche Benzenylphenylamidin und nicht die zu erwartende isomere Verbindung II entsteht auch bei der Behandlung von Benzanilidimidchlorid mit Ammoniak; nach dieser Reaction läfst es sich am bequemsten darstellen. Es schmilzt bei 112° und giebt ein charakteristisches *Hydrojodid*, welches aus Alkohol-Aether in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 169 bis 170° krystallisirt. Mit Methyljodid liefert das Phenylamidin bei gewöhnlicher Temperatur *Benzenylmethylphenylamidimidin*, C_6H_5.C(:NH).N(CH_3).C_6H_5, das aus kochendem

[1]) Ber. 30, 1779—1783. — [2]) Ann. Chem. 192, 28. — [3]) JB. f. 1888, S. 1120.

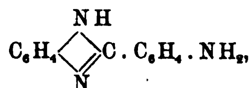
Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 85° krystallisirt. Das *Hydrojodid* der Base bildet farblose Prismen und schmilzt bei 214°, das *Pikrat* gelbe Prismen vom Schmelzp. 184°. Bei der Spaltung mit Natronlauge entstehen Methylanilin, Ammoniak und Benzoësäure. *O. H.*

H. v. Pechmann und Berthold Heinze. Ueber einige gemischte Amidine [1]). — Benzanilidimidchlorid und β-Naphtylamin einerseits, Benznaphtalidimidchlorid und Anilin andererseits liefern das nämliche *Benzenylphenyl-β-naphtylamidin*, dem eine bestimmte Formel nicht ertheilt werden kann. Es bildet hellgelbe Prismen, schmilzt bei 147° und löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen der Base mit Methyljodid auf 90 bis 100° entstehen die Hydrojodide *zweier* Methylderivate. Die gemischten Hydrojodide schmelzen bei 218°, die gemischten Methylbasen bei 78°. Aus β-Benznaphtalidimidchlorid und Methylanilin wurde einheitliches *Benzenylmethylphenylamid-β-naphtylimidin*, $C_6H_5.C(:NC_{10}H_7).N(CH_3).C_6H_5$, bereitet; die Base bildet gelbstichige Prismen vom Schmelzp. 84°, das *Hydrojodid* weifse Nadeln vom Schmelzp. 243°. Aus Benzanilidimidchlorid und Methyl-β-naphtylamin entsteht das isomere *Benzenylmethyl-β-naphtylamidphenylimidin*, $C_6H_5.C(:NC_6H_5)N(CH_3).C_{10}H_7$, lange, gelbstichige Prismen vom Schmelzp. 110°. Das *Hydrojodid* bildet weifse Nadeln und schmilzt bei 230,5°. Gleiche Gewichtstheile der Basen geben ein bei 78° schmelzendes Gemenge. — *Benzenyl-m-nitrodiphenylamidin* wurde einerseits aus Benzanilidimidchlorid und m-Nitroanilin, andererseits aus Benz-m-nitranilidimidchlorid und Anilin dargestellt. Es besteht aus citronengelben Prismen vom Schmelzp. 117,5 bis 118°. Das *Benz-m-nitranilidimidchlorid*, $C_6H_5.CCl:NC_6H_4.NO_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 80° und löst sich leicht in Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Bei der Methylirung des Amidins entsteht ein Gemenge der beiden folgenden Basen. *Benzenylmethylphenylamid-m-nitrophenylimidin*, $C_6H_5.C(:N.C_6H_4.NO_2).N(CH_3).C_6H_5$, aus Benznitranilidimidchlorid und Methylanilin, citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 107,5°. Das *Hydrojodid* bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 235°. *Benzenylmethyl-m-nitrophenylamidphenylimidin*, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_4.NO_2$, aus Benzanilidimidchlorid und m-Nitromethylanilin, besteht aus citronengelben Prismen, Schmelzp. 97,5°; das *Hydrojodid* schmilzt bei 242°. Eine aus gleichen Theilen bereitete Mischung der beiden isomeren Basen schmilzt bei 84 bis

[1]) Ber. 30, 1783—1789.

85°, wie das durch Methylirung des Nitrodiphenylamidins erhaltene Product. — *Benzenylphenylbenzamidin*, $C_6H_5.C(:N.CH_2.C_6H_5).NH.C_6H_5$, aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin, besitzt die angegebene und nicht die von Beckmann und Fellrath[1]) angenommene isomere Formel. Denn es liefert ein Methylderivat vom Schmelzp. 90,5°, welches einheitlich und nach der Formel $C_6H_5.C(:NCH_2.C_6H_5).N(CH_3).C_6H_5$ zusammengesetzt sein mufs, weil es höher schmilzt, als die aus Benzanilidimidchlorid und Methylbenzylamin dargestellte, bei 67° schmelzende Verbindung $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N(CH_3).CH_2.C_6H_5$. Versuche, das Benzenylphenylbenzylamidin und sein bei 90,5° schmelzendes Methylderivat aus dem Imidchlorid des Benzoylbenzylamins mit Anilin, bezw. Methylanilin darzustellen, führten nicht zum Ziel. Das *Benzbenzylimidchlorid*, $C_6H_5.CCl:N.CH_2.C_6H_5$, ist ein an der Luft rauchendes Oel, das unter 80 mm Druck bei 110° siedet. Beim Erwärmen mit Anilin in ätherischer Lösung zersetzt sich das Imidchlorid unter Bildung von Benzonitril und Benzylanilin, $C_6H_5.CCl:N.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CN + C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5, HCl$. Mit Methylanilin entsteht Benzonitril und Methylbenzylanilin. *O. H.*

Charles Lauth. Ueber amidirte Amidine[2]). — Ein amidirtes Amidin von bestimmter Constitution wurde dargestellt durch Erhitzen von 21,4 g o-Nitranilin mit 32 g p-Nitrobenzoylchlorid. Das Reactionsproduct, das *paranitrirte o-Nitrobenzanilid*, $NO_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2$, wurde mit siedendem, angesäuertem und dann mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und von siedendem Toluol aufgenommen, aus welchem es sich in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 216° ausschied, welche wenig in Alkohol und Ligroin löslich waren. 30 g dieses Körpers wurden mit 300 ccm Salzsäure und 75 g Zinn erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde wurden 3 Liter Wasser hinzugefügt, das Zinn durch H_2S gefällt und durch Verdampfen des Filtrates das Hydrochlorid der neuen Base in Prismen erhalten, aus deren Lösung durch Ammoniak die freie Base gefällt wurde. Das *p-Amidobenzenylphenylenamidin*:



bildet schöne farblose Prismen vom Schmelzp. 240° und ist wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol löslich. — Hübner und

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1421. — [2]) Compt. rend. 124, 1105—1106; Bull. soc. chim. [3] 17, 618—619.

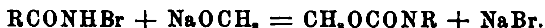
Stöver[1]) hatten durch Nitriren und nachfolgende Reduction des Benzenylphenylenamidins eine Base von gleicher Zusammensetzung erhalten, deren Schmelzpunkt sie zu 245° angeben. Bei genauer Befolgung ihrer Vorschriften wurde ein bei 281° schmelzender Körper erhalten, welcher von dem oben beschriebenen durch seine Eigenschaften sich unterscheidet. Er bildet körnige Krystalle, ist in Wasser weniger löslich als die Parabase, sein in Wasser sehr lösliches Hydrochlorid krystallisirt in Schuppen und seine alkoholische Lösung zeigt grünliche Fluorescenz[2]), während die oben beschriebene Base in langen Prismen krystallisirt. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt violett[2]), ihr Hydrochlorid ist wenig in Wasser löslich und krystallisirt in Prismen. Die Hydrochloride beider Amidine werden leicht diazotirt. Die Diazokörper geben durch Kuppelung mit Phenolen und Aminen in der Nüance sehr ähnliche, Baumwolle direct färbende Azofarbstoffe, welche je nach der Natur der angewandten Componenten zwischen Gelb, Roth und Schwarz schwanken. Die Färbungen sind gegenüber chemischen Agentien ziemlich beständig, jedoch wenig lichtecht. *Hr.*

S. E. Swartz. The Action of Sodium Ethylate on Amide Bromides[3]). — Hoogewerf und van Dorp (JB. f. 1891, S. 970 und 1941) fanden, dafs bei der Bildung von Aminen aus Säurebromamiden und Aetznatron in wässeriger, oder Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zunächst eine Umlagerung stattfindet, die der Beckmann'schen Umlagerung von Ketoximen analog ist:



$$RCONHBr \longrightarrow BrCONHR.$$

Eine directe Ersetzung von Br findet niemals statt:



$$RCONHBr + NaOCH_3 = CH_3OCONR + NaBr.$$

Da nun bei Anwendung einer wässerigen Lösung von Aetznatron oder einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat die Substanzen sich in einem mehr oder weniger ionisirten Zustande befinden, so erschien es möglich, dafs bei Vermeidung der elektrolytischen Dissociation die Umlagerung nicht stattfinden würde. Jedoch auch in äthylalkoholischer Lösung, worin die Dissociation geringer ist, fand Umlagerung statt. Beim Erhitzen von Bromsuccinimid mit trockenem Natriummethylat im Rohre auf 100° entsteht nur Succinimid. Dasselbe Resultat erhält man, wenn

---

[1]) Ber. 7, 1316. — [2]) Im Original: „dichroïque en vert". — [3]) Amer. Chem. J. 19, 295—319.

man kein Lösungsmittel anwendet. — Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bildet mit Benzbromamid Phenylbenzoylharnstoff. Hierbei findet wahrscheinlich zunächst Umlagerung des Benzbromamids in Bromformanilid statt. Andererseits wird das Benzbromamid durch Natriumäthylat zu Benzamid reducirt, wobei Aldehyd gebildet wird. Das Bromformanilid bildet mit Benzamid Phenylbenzoylharnstoff, $C_6H_5NHCONHCOC_6H_5$, und mit Natriumäthylat Phenylurethan, $C_6H_5NHCO_2C_2H_5$. — Paranitrobrombenzamid giebt mit Natriumäthylat das bei 128° schmelzende p-Nitrophenylurethan, ferner p-Nitrobenzamid und s-p-Nitrophenyl-p-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 256°, unlöslich in kaltem Alkohol. Mit o-Nitrobenzbromamid bildet das Natriumäthylat in alkoholischer Lösung o-Nitrophenylurethan, Schmelzp. 58°, ferner o-Nitrobenzamid und o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCO C_6H_4NO_2$, weifse Krystalle, Schmelzp. 220°; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform. — Metanitrobenzbromamid giebt mit Natriumäthylat m-Nitrophenylurethan, $C_9H_{10}N_2O_4$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 65°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, fast unlöslich in Wasser. Ferner entstehen noch das Amid durch Reduction, sowie m-Nitranilin und m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff, Schmelzp. 230°. Die einzelnen Producte treten je nach der Concentration der Lösung in verschiedenen Mengen auf. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromsuccinimid entstehen Succinimid und Succinyl-β-ureidopropionsäurediäthylester, $C_2H_5CO_2CH_2 . CH_2NH . CONHCOCH_2CH_2CO_2C_2H_5$, Schmelzp. 78°. Im Allgemeinen bewirkt Natriumäthylat in verdünnter Lösung Umlagerung der Bromamide und Bildung von Urethanen und Harnstoffen, in concentrirten Lösungen hauptsächlich Reduction der Bromamide zu Säureamiden. Nach Lengfeld und Stieglitz entstehen Chlorformanilide und Phenylisocyanate leicht aus Phenylurethanen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Diese Reaction wurde auf die oben erhaltenen Nitrophenylurethane angewandt. — Aus Methyl-o-nitrophenylurethan und Phosphorpentachlorid entstand so Chlorform-o-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCO_2CH_3 + PCl_5 = NO_2C_6H_4NHCOCl + POCl_3 + CH_3Cl$, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 47°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin; spaltet leicht Salzsäure ab. Mit Wasser färbt sich die Lösung gelb und es entsteht o-Nitroanilin. Mit Methylalkohol bildet das Chlorformnitranilid Methyl-o-nitrophenylurethan, Schmelzp. 53°; mit Aethylalkohol entsteht o-Nitrophenylurethan, Schmelzp. 58°.

Durch Erhitzen im trockenen Luftstrome erhält man o-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, weifse Nadeln, Schmelzp. 41°; löslich in Chloroform, Aether, Benzol; mit Wasser entsteht Nitranilin, mit Methyl- und Aethylalkohol die entsprechenden Urethane, mit Isopropylalkohol der Orthonitrophenylcarbaminsäureisopropylester, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_3H_7$, gelbe Würfel, Schmelzp. 12°. Der Isobutylester, $NO_2C_6H_4NHCO_2C_4H_9$, bildet bei 13° schmelzende gelbe Krystalle. Der normale Amylester ist ein gelbes Oel, das bei — 20° erstarrt. — Glycolnitrophenylmonocarbamat, $NO_2C_6H_4NH CO_2C_2H_4OH$, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 71°. Glycol-o-nitrophenyldicarbamat, $(NO_2C_6H_4NHCO_2)_2C_2H_4$, ist ein gelber, krystallinischer Körper, Schmelzp. 160°, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mono-o-nitrocarbanilid, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht beim Vermischen von o-Phenylisocyanat mit Anilin in ätherischer Lösung, farblose Krystalle; Schmelzp. 170°; fast unlöslich in Aether, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol. Orthonitrophenylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, entsteht durch Sättigen einer ätherischen Lösung von o-Nitrophenylisocyanat mit trockenem Ammoniakgas, Schmelzp. 181°. Durch die Einwirkung von o-Toluidin auf o-Nitrophenylisocyanat in ätherischer Lösung entsteht s-o-Nitrophenyl-o-toluylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_4CH_3$, Schmelzp. 189°. Die dialkylirten Amine reagiren mit o-Nitrophenylisocyanat nur beim Erwärmen. Die entstehenden Verbindungen sind gelbe Oele. — Dimethyl-o-nitrophenylharnstoff, $(CH_3)_2NCONHC_6H_4NO_2$, entsteht durch Erwärmen von Dimethylamin mit einer ätherischen Lösung von o-Nitrophenylisocyanat, gelbes Oel. Aehnlich entstehen Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl- und Diamyl-o-nitrophenylharnstoff. — Chloroform-p-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, entsteht durch Behandeln von Methyl-p-nitrophenylurethan mit Phosphorpentachlorid; weifse, zu Thränen reizende Masse, die bei 44° unter Salzsäureabspaltung zu schmelzen beginnt, bei 75° alle Salzsäure verliert und in p-Nitrophenylisocyanat übergeht. Mit Alkoholen entstehen die betreffenden Urethane, mit Ammoniak und Anilin Harnstoffe. — p-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 44°, wird durch Wasser in Nitranilin, durch Alkohole in Urethane, durch Amine in Harnstoffe verwandelt. Durch Stehen wird es polymerisirt. — Isopropyl-p-nitrophenylurethan, $NO_2C_6H_4NHCOC_3H_7$, Schmelzp. 78°. — Isobutyl-p-nitrophenylurethan schmilzt bei 62°. — p-Nitrocarbanilid, $NO_2C_6H_4NHCONHC_6H_5$, entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von p-Nitrophenylisocyanat mit Anilin vermischt, Schmelzp. 209°. *Bru.*

Ira Remsen. The Hydrolysis of Acid Amides[1]). — Vor mehreren Jahren hat der Verfasser gezeigt, dafs eine nicht oxydirbare Gruppe, die sich in Orthostellung zu einer oxydirbaren befindet, letztere vor der Einwirkung von Chromsäure schützt; in Meta- und Parastellung dagegen findet Oxydation statt. Analog ist das Verhalten der drei Nitrobenzamide gegen Säuren. Versuche, die mit halbnormaler Salzsäure ausgeführt wurden, zeigten, dafs das o-Nitrobenzamid nur zu etwa 6 Proc. in das Ammoniumsalz übergeführt würde in einer Zeit, die hinreichte, um Meta- und Paranitrobenzamid fast vollkommen zu hydrolysiren. Weiter soll geprüft werden, ob der Einflufs aller in Orthostellung befindlichen Gruppen auf die Hydrolyse von Säureamiden derselbe ist und inwieweit sich event. die verschiedenen Atomgruppen in diesem Einflufs unterscheiden. *Bru.*

Otto Folin. On Urethanes[2]). — Verfasser versuchte zunächst festzustellen, ob bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Säureamidbromide stets eine Umlagerung stattfindet unter Bildung von Urethanen, gemäfs der Gleichung: $RCONHBr + NaOCH_3 = RNHCOOCH_3 + NaBr$, oder ob es möglich ist, durch Einführung von positiven oder negativen Gruppen in das Radical R die Umlagerung zu vermeiden und so durch directe Substitution zu Hydroxylaminderivaten zu gelangen. Ferner wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Urethane und von Phosphorpentachlorid und Phosgen auf Urethane geprüft. — Natriummethylat giebt mit Benzbromamid nur Phenylcarbaminsäuremethylester, $C_6H_5NHCO_2CH_3$, Schmelzp. 47°. Methylbenzhydroxamat, $C_6H_5CONHOCH_3$, entstand nicht. Ebenso giebt m-Nitrobenzbromamid mit Natriummethylat nur m-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester, $NO_2C_6H_4NHCOOCH_3$, gelbe Octaëder, Schmelzp. 147 bis 149°. Orthonitrobenzbromamid und Natriummethylat giebt o-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester, $C_8H_8N_2O_4$, grüngelbe Krystalle, Schmelzp. 53°. Wendet man bei der letzten Reaction statt Wasserbadtemperatur eine solche von 30° an, so entsteht o-Nitrophenyl-o-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, vom Schmelzp. 220°. Dieser Körper ist identisch mit dem von Swartz (dieser JB., S. 1976) erhaltenen Product. Das nach der Hoogewerf und van Dorp'schen Methode aus m-Brombenzamid hergestellte m-Brombenzbromamid, $BrC_6H_4CONHBr$, Schmelzp. 105°, giebt mit Natriummethylat m-Bromphenylcarbaminsäuremethylester, $BrC_6H_4NHCOOCH_3$,

[1]) Amer. Chem. J. 19, 319—321. — [2]) Daselbst, S. 323—352.

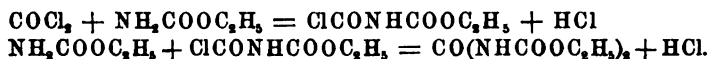
weiſse Krystalle, Schmelzp. 84,5 bis 85,5°. Die Einführung saurer Gruppen hindert also die Umlagerung nicht, es wurde daher der Einfluſs basischer Substituenten geprüft. Aus p-Diäthylamidobenzamid, $(C_2H_5)_2NC_6H_4CONH_2$, Schmelzp. 136 bis 137°, und p-Dimethylamidobenzamid, gelbe Nadeln, Schmelzp. 75 bis 76°, waren die betreffenden Amidbromide nicht zu erhalten, in Folge dessen konnte auch die Einwirkung von Natriummethylat nicht geprüft werden. Ebenso wenig konnte ein Bromamid aus m-Amidobenzamid erhalten werden. Um die Einwirkung von Natriummethylat auf ein aliphatisches Säurebromamid zu prüfen, wurde nach der Methode Stieglitz-Lengfeld dargestelltes Carbomethoxy-β-amidopropionbromamid, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2CONHBr$, mit Natriummethylat behandelt. Es entstand nur der Dimethylester der Aethylendicarbonsäure, $CH_3O_2CNHCH_2CH_2NHCO_2CH_3$, Schmelzp. 132 bis 133°, aber kein Hydroxylaminderivat. — Phosphorpentachlorid reagirt mit Urethanen nach der Gleichung: $RNHCOOC_2H_5 + PbCl_5 = RNHCOCl + C_2H_5Cl + POCl_3$. Die Ausbeute an Chlorformanilid wird erhöht, wenn man in die Chloroformlösung, in der die Reaction stattfindet, Salzsäure einleitet. Hierdurch wird die Abspaltung von Salzsäure und die Bildung von Isocyanaten vermieden. Man erhält so 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Chlorformanilid. Aus m-Nitrophenylurethan entsteht mit Phosphorpentachlorid Chlorform-m-nitranilid, $NO_2C_6H_4NHCOCl$, farblose Krystalle, Schmelzp. 102° (unter Zersetzung). Mit Ammoniak reagirt diese Verbindung heftig unter Bildung von m-Nitrophenylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONH_2$, gelbe Nadeln oder Tafeln, Schmelzp. 195°. Erhitzt man das Chlorform-m-nitranilid in trockenem Luftstrome, so entweicht Salzsäure und m-Nitrophenylisocyanat, $NO_2C_6H_4NCO$, bleibt als geruchlose, weiſse Masse zurück, Schmelzp. 49 bis 50°. Diese Verbindung giebt analog dem Phenylisocyanat Additionsproducte; so entsteht z. B. mit Methylalkohol das Methyl-m-nitrophenylurethan, Schmelzp. 148°, mit Aethylalkohol die betreffende Aethylverbindung, Schmelzp. 63°. Erhitzt man m-Nitrophenylisocyanat mit m-Nitrobenzamid auf 150°, so entsteht m-Nitrophenyl-m-nitrobenzoylharnstoff, $NO_2C_6H_4NHCONHCOC_6H_4NO_2$, Schmelzp. 230°. Aus m-Bromphenylurethan und Phosphorpentachlorid entsteht m-Bromphenylharnstoffchlorid, $BrC_6H_4NHCOCl$, das mit Ammoniak m-Bromphenylharnstoff, $BrC_6H_4NHCONH_2$, giebt; weiſse Nadeln, Schmelzp. 164 bis 165°. Urethan selbst giebt mit Phosphorpentachlorid neben Aethylchlorid eine Flüssigkeit, die vielleicht Carbaminsäurechlorid enthält. Chlorformamid entsteht nicht, sondern wahr-

scheinlich Phosphorsäurederivate desselben. Behandelt man das Destillat des Reactionsproductes von Urethan mit Phosphorpentachlorid mit Urethan, so entsteht Allophansäureester, $C_4H_8N_2O_3$, Schmelzp. 192°. Dieser Ester entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Urethan. Da das in dem Reactionsproducte von Urethan und Phosphorpentachlorid befindliche, schwer zu beseitigende Phosphoroxychlorid die Untersuchung sehr erschwert, so wurde die Einwirkung von Phosgen auf Urethan studirt. 5 g Phosgen wurden mit 4 g Urethan im geschlossenen Rohre eine halbe Stunde auf 75° erhitzt. Salzsäure und Chloräthyl entwich und durch Ligroin wurde aus der Lösung des Productes in Chloroform ein Oel gefällt, das wahrscheinlich Chlorformylurethan enthielt. Die Bildung desselben kann man sich folgendermafsen vorstellen: $NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl$. Mit Anilin giebt das Oel Phenylallophansäureester, Schmelzp. 106°: $C_2H_5COONHCOCl + NH_2C_6H_5 = C_2H_5O_2CHNOCHNC_6H_5 + HCl$. Da ein Gemisch von Urethan, Phosgen und Anilin keinen Phenylallophansäureester giebt, mufs in dem öligen Reactionsproducte von Urethan und Phosgen Chlorformylurethan vorhanden sein. Dieser Schlufs ist auch dadurch gerechtfertigt, dafs das Oel mit Ammoniak viel Allophansäureester giebt: $C_2H_5CO_2NHCOCl + NH_3 = C_2H_5CO_2NHCONH_2 + HCl$. Dieser Ester findet sich auch in kleinen Mengen in dem Reactionsproducte von Urethan und Phosgen; seine Bildung erfolgt hier wahrscheinlich nach der Gleichung:



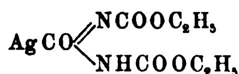
$$NH_2COOC_2H_5 + COCl_2 = NH_2COCl + CO_2 + ClC_2H_5$$
$$NH_2COCl + H_2NCOOC_2H_5 = NH_2COHNCOOC_2H_5 + HCl.$$

Als ferneres Product entsteht bei der Reaction von Urethan mit Phosgen das Carbonyldiurethan:



$$COCl_2 + NH_2COOC_2H_5 = ClCONHCOOC_2H_5 + HCl$$
$$NH_2COOC_2H_5 + ClCONHCOOC_2H_5 = CO(NHCOOC_2H_5)_2 + HCl.$$

Das Carbonyldiurethan, das in gröfserer Ausbeute entsteht, wenn man Phosgen mit 2 Mol. Urethan auf 85° erhitzt, bildet weifse Tafeln vom Schmelzp. 107°; leicht löslich in Alkalien, heifsem Wasser und allen organischen Lösungsmitteln aufser Ligroin. Aus der alkalischen Lösung entsteht mit Silbernitrat eine Verbindung mit 1 At. Silber:



$$AgCO\begin{matrix}\diagup NCOOC_2H_5 \\ \diagdown NHCOOC_2H_5\end{matrix}$$

eine solche mit 2 At. Silber herzustellen, gelang nicht. *Bru.*

Victor Meyer. Ueber die Esterbildung einfach substituirter Benzoësäuren [1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs aus seinen früheren Versuchen über diorthosubstituirte Benzoësäuren zu erwarten war, dafs die in Orthostellung substituirten Benzoësäuren sich langsamer esterificiren lassen als ihre isomeren. Dies wurde durch eine eingehende Untersuchung von Kellas (siehe nachstehendes Referat) bestätigt; aus dieser Untersuchung ergab sich ferner, dafs häufig die Esterificirungsgeschwindigkeiten der Meta- und Parasäuren gleich sind, und dafs auch die Molekulargröfse der Säuren (aber nur beim Vergleich analoger Substituenten, z. B. der drei Halogene) auf die Geschwindigkeit der Esterbildung von Einflufs ist. *Br.*

A. M. Kellas. Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der monosubstituirten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester [2]). — Das Thema wird wesentlich von drei Gesichtspunkten aus behandelt: Es handelte sich um die Feststellung des Einflusses, den die Substitution in ortho-, meta- und para-Stellung, die Art der substituirenden Atome und Radicale und schliefslich der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Esterificirung aromatischer Säuren und der Verseifung ihrer Ester ausübt; untersucht wurden Ortho-, Meta- und Para-Toluylsäure, Ortho-, Meta- und Para-Nitro-, Chlor-, Brom-, Jod- und Oxybenzoësäure. Die Esterification wurde mit alkoholischer Salzsäure, die Verseifung mit alkoholischem Kali bewirkt. Es wurden nicht die Geschwindigkeitsconstanten als solche ermittelt, sondern nur die Ergebnisse jeder Versuchsreihe mit einander verglichen. In Bezug auf die Esterification ergab sich, dafs im Allgemeinen die orthosubstituirten Säuren langsamer in die Ester übergeführt werden als die analogen meta- und para-Säuren; die Geschwindigkeiten der beiden letzteren sind einander ungefähr gleich; dieses Verhältnifs bleibt bei allen untersuchten Temperaturen (von 0 bis 51°) dasselbe. Aus den Versuchen über den Einflufs der Substituenten auf die Esterificationsgeschwindigkeit ergab sich als einziges, regelmäfsig wiederkehrendes Resultat, dafs die bromsubstituirten Säuren in Bezug auf die Geschwindigkeit zwischen den chlor- und jodsubstituirten liegen. Was die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester aromatischer Säuren anbelangt, so steht sie in keinem directen oder umgekehrten Verhältnifs zu ihrer Bildungsgeschwindigkeit: die Analogie geht nur so weit, dafs die Ester der ortho-Säuren langsamer verseift werden, als die der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 219—220. — [2]) Daselbst, S. 221—251.

meta- und para-Säuren, und dafs die Bromverbindungen in Bezug auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit in der Mitte stehen zwischen den Chlor- und den Jodverbindungen. Neu dargestellt wurden gelegentlich dieser Untersuchung folgende Körper: o-Nitrobenzoësäuremethylester (Siedep. 169° bei 19 mm), o-Chlorbenzoësäuremethylester (Siedep. 229 bis 230°), m-Chlorbenzoësäuremethylester (Schmelzp. 21°, Siedep. 114° bei 18 mm), m-Jodbenzoësäuremethylester (Schmelzp. 54 bis 55°, Siedep. 149 bis 150° bei 18 mm), o-Toluylsäuremethylester (Siedep. 207 bis 208°), m-Toluylsäuremethylester (Siedep. 214 bis 215°). *Br.*

John J. Sudborough, Percy G. Jackson und Lorenzo L. Lloyd[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Hydrolyse substituirter Benzamide.* Folgende Benzamide: o-, m- und p-Monobrombenzamid, 2:4-, 2:6- und 2:5-Dibrombenzamid, 2:4:6- und 3:4:5-Tribrombenzamid, 2:4:6-Trichlorbenzamid, 2:4:6-Trimethylbenzamid und Mesitylacetamid wurden von ihnen untersucht und jedesmal die Menge des Amids bestimmt, welches durch Erhitzen mit Schwefelsäure von verschiedener Stärke bei bestimmter Temperatur in Säure übergeführt wurde. Gewöhnlich wurden 0,5 g Amid mit 20 bis 25 ccm Schwefelsäure im geschlossenen Rohre verschieden lange Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Neu dargestellt wurden von den Amiden folgende: *3:5-Dibrombenzamid*, $C_6H_3Br_2CONH_2$ ($CONH_2:Br_2 = 1:3:5$), durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf 3:5-Dibrombenzoësäurechlorid erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, in farblosen, bei 187° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen, in siedendem Wasser dagegen nur wenig löslichen Nadeln. Das *symmetrische Tribrombenzonitril*, $C_6H_2Br_3CN$ ($CN:Br_3 = 1:2:4:6$), wurde, wie schon früher[2]) beschrieben, aus dem symmetrischen Tribromanilin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt und dabei für rathsam gefunden, nach dem Diazotiren und vor dem Zusatze zu der Kupfercyanürcyankaliumlösung von dem unveränderten Tribromanilin abzufiltriren. Die durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbte Verbindung bildet kleine, farblose, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 127° schmelzende Nadeln und wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 50 Proc. im geschlossenen Rohre auf 160° in das *symmetrische Tribrombenzamid*, $C_6H_2Br_3CONH_2$, umgewandelt, welches in kleinen farblosen Nadeln oder harten Prismen krystalli-

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 229—234. — [2]) Ber. 27, 513.

sirt, bei 193 bis 194° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in siedendem und fast nicht in kaltem Wasser löst. Das *unsymmetrische Tribrombenzamid*, $CONH_2:Br_3 = 1:3:4:5$, wurde aus der 3:4:5-Tribrombenzoësäure gewonnen, deren Darstellung ebenfalls schon früher (l. c.) beschrieben, wobei zu bemerken ist, daſs für die Zersetzung des Natriumnitrits besser Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure verwendet wird. Die Säure wird mittelst Phosphorpentachlorids in das Chlorid und dieses durch Behandeln mit concentrirtem Ammoniak in das feine, farblose, seideglänzende, bei 199 bis 200° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildende *Amid* übergeführt. Das symmetrische *Trichlorbenzonitril*, $C_6H_2Cl_3CN (CN:Cl_3 = 1:2:4:6)$, wurde derart erhalten, daſs Anilin durch Sättigen in essigsaurer Lösung mit Chlor in Trichloranilin übergeführt, dieses in der Kälte diazotirt und danach in eine 60° warme Kupfercyanürcyankaliumlösung (10 g 98 proc. Cyankalium, 9,5 g Kupfersulfat, 60 g Wasser) eingetragen wurde. Nach 12stündigem Stehen wurde das gefällte Nitril mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhalten, bildet das Nitril farblose, seideglänzende, bei 75° schmelzende, in Alkohol und Aether äuſserst leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 80 Proc. auf 160° wird es in das *2:4:6-Trichlorbenzamid* umgewandelt, welches aus siedendem Wasser in farblosen, glänzenden, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser ziemlich leicht löslichen, bei 177° schmelzenden Tafeln krystallisirt. *Mesitylacetamid*, $C_6H_2(CH_3)_3CH_2CONH_2 [CH_2CONH_2:(CH_3)_3 = 1:2:4:6]$, endlich wurde durch Ueberführung der Mesitylessigsäure in das Chlorid und Behandeln desselben mit Ammoniak in langen, feinen, seideglänzenden, bei 209 bis 210° schmelzenden Nadeln erhalten und seine Identität mit der von Claus[1]) beschriebenen Verbindung nachgewiesen. Die Resultate der Hydrolyse dieser Säureamide sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1321.

	Stärke der angewandten Schwefelsäure Proc.	Volumen der Schwefelsäure ccm	Temperatur	Zeit	Gewicht des angewandten Amids Gramm	Gewicht der gebildeten Säure Gramm	In Säure umgewandeltes Amid Proc.
o-Monobrombenzamid .	30	20	Siedep.	15 Min.	0,5	0,126	25,07
o-Monobrombenzamid .	50	20	"	30 "	0,5	0,411	81,79
m-Monobrombenzamid	30	20	"	5 "	0,5	0,335	66,66
m-Monobrombenzamid	30	20	"	15 "	0,5	0,4985	99,20
m-Monobrombenzamid	30	20	"	30 "	0,5	0,499	99,30
p-Monobrombenzamid .	30	20	"	15 "	0,5	0,4056	80,71
p-Monobrombenzamid .	30	20	"	30 "	0,5	0,4986	99,22
3 : 5-Dibrombenzamid .	50	20	"	30 "	0,5	0,125	24,91
3 : 5-Dibrombenzamid .	50	20	"	2 Stdn.	0,5	0,255	50,81
3 : 5-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 "	0,5	0,487	97,05
3 : 5-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 "	0,5	0,4739	94,44
2 : 4-Dibrombenzamid .	75	25	160°	3 "	0,5	0,4718	94,02
2 : 4-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 "	0,5	0,498	99,24
2 : 6-Dibrombenzamid .	75	25	160°	7 "	0,5	0,058	11,56
2 : 6-Dibrombenzamid .	75	25	160–170°	3 "	0,5	0,0626	12,47
3:4:5-Tribrombenzamid	75	25	160°	7 "	0,5	0,4703	93,80
2:4:6-Tribrombenzamid	75	25	160°	3 "	0,5	0,023	4,59
2:4:6-Tribrombenzamid	75	25	160°	7 "	0,5	0,022	4,39
2:4:6-Trichlorbenzamid	75	25	160°	7 "	0,5	0,242	48,18
Mesitylacetamid . . .	30	25	Siedep.	15 Min.	0,5	0,1752	34,85
Mesitylacetamid . . .	30	5	"	2 Stdn.	0,1	0,073	72,59

Das Verhalten dieser Säureamide gegen hydrolysirende Agentien ist, wie die Tabelle zeigt, aufserordentlich charakteristisch. Von den drei Monobrombenzamiden ist die Orthoverbindung etwas beständiger als die beiden anderen. Von den Di- und Tribrombenzamiden sind diejenigen, welche die Bromatome in den Orthostellungen haben, sehr beständig, indem sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 75 Proc. auf 160° nur 4 bis 12 Proc. Säure geben, während die isomeren Amide, in welchen die beiden Orthostellungen nicht substituirt sind, unter gleichen Bedingungen über 90 Proc. Säure liefern. Hierzu kommt noch, dafs das 2:4:6-Tribrombenzamid noch beständiger ist als das 2:6-Dibrombenzamid, obgleich beide orthosubstituirte Verbindungen sind. Die Einführung einer dritten substituirenden Gruppe scheint demnach, auch wenn die beiden Orthostellungen schon besetzt sind, das Amid schwerer hydrolysirbar zu machen. Das 2:4:6-Trichlorbenzamid ist schwer hydrolysirbar, aber nicht annähernd so schwer, wie die

correspondirende Bromverbindung. Der Procefs der Hydrolyse des Mesitylacetamids konnte nicht genau verfolgt werden, da das Amid durch die Schwefelsäure vollständig zerstört wurde. *Wt.*

Th. Pfeiffer und Wilh. Eber. Beitrag zur Frage über die Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus[1]. — Als Versuchsobject diente ein zehnjähriges Pferd, welches mit bestimmten Stoffen gefüttert wurde und dessen Harn insbesondere auf Hippursäure und Aetherschwefelsäure genau quantitativ untersucht wurde. Pfeiffer und Eber kommen zu den Schlufsfolgerungen, dafs die Eiweifsfäulnifs unmöglich die einzige Quelle für den stickstofffreien Componenten der Hippursäure darstellt; dafs die resorbirten Pentosen auf die Hippursäurebildung von erheblichem Einflufs sind; dafs Störungen der Hippursäurebildung entweder auf eine Verminderung bestimmter, bislang unbekannter Zersetzungsvorgänge im Darme (vielleicht im Zusammenhang mit der Celluloseverdauung) oder auf Stoffwechselvorgänge *nach* der Darmresorption zurückzuführen sind. *Wr.*

L. van Scherpenzeel. Das Nitril der p-Chlorbenzoësäure[2]. — Dieses bisher noch nicht bekannte Nitril wurde dargestellt durch Diazotirung von p-Chloranilin und Behandeln der Diazoverbindung mit einer Lösung von Kupferkaliumcyanür bei etwa 90°. Das mit Wasserdampf übergetriebene *Nitril* stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 90° dar. Es destillirt ohne Zersetzung unter 750 mm Druck bei 223°, ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Die aus dem Nitril durch Erhitzen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure erhaltene p-Chlorbenzoësäure schmilzt bei 234 bis 235°, das durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure erhaltene Amid bei 175°. *Hr.*

H. L. Wheeler and B. W. McFarland. On the Preparation of Metabrombenzoic Acid and of Metabromnitrobenzene[3]. — Bei den nachfolgenden Versuchen wurde metallisches Eisen als Bromüberträger angewandt. Substanzen, die sonst nur im geschlossenen Rohre zu bromiren sind, lassen sich mit Hülfe metallischen Eisens mit Leichtigkeit in die Bromproducte verwandeln. Um Metabrombenzoësäure herzustellen, erhitzt man 20 g Benzoësäure mit 6 g Eisendraht in einem Kolben mit Rückflufskühler auf 170° und läfst dann tropfenweise 48 g Brom zufliefsen unter langsamem Erwärmen auf 260°. Darauf löst man die Masse in Natronlauge,

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 97—144. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 113—115. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 363—367.

filtrirt vom Eisen und Eisenhydroxyd ab und fällt die m-Brombenzoësäure mit Salzsäure; Schmelzp. 152 bis 153° aus 50 proc. Alkohol. Beim Erhitzen von 5 g Benzoësäure mit 2 g Eisen und 37,4 g Brom im geschlossenen Rohre auf 225° während fünf Stunden entstand nur Perbrombenzol, C_6Br_6. Um m-Nitrobrombenzoësäure herzustellen, wurden 30 g Nitrobenzol mit 3 g Eisen am Rückflufskühler auf 120° im Oelbade erhitzt und darauf langsam 60 g Brom hinzugefügt. Man erhält so 85 Proc. der theoretischen Ausbeute. Paradichlorbenzol für sich reagirt nicht mit Brom; setzt man dagegen zu dem Gemisch etwas Eisen, so findet sofort Reaction unter Bromwasserstoffentwickelung statt und die Masse erstarrt. Aus absolutem Alkohol erhält man schöne, farblose Nadeln oder Prismen von 1-4-Dichlor-2-5-dibrombenzol (?). Die Substanz schmilzt bei 148° und wird weder durch heifse Salpetersäure, noch durch Schmelzen mit Alkali angegriffen. *Bru.*

Rud. Wegscheider[1]) berichtete über die *Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin* nach dem von Sudborough[2]) angegebenen Verfahren. Er wies nach, dafs bei dieser Darstellung der s-Tribrombenzoësäure aus s-Tribromanilin als Nebenproducte ein Harz, Monochlor-s-tribrombenzol und s-Trichloranilin in erheblicher Menge entstehen. Das s-Trichloranilin verdankt seine Entstehung wohl der Einwirkung des Kupferchlorürs oder wahrscheinlicher noch der der Salzsäure auf das Tribromanilin. Durch vorsichtiges, langsames Diazotiren kann die Ausbeute an s-Tribrombenzoësäure zwar nicht viel, aber doch etwas gesteigert werden. Das gebildete Nitril wird bei 200° durch Salzsäure vollständig verseift. Der Schmelzpunkt des *s-Tribromanilins* wurde bei 120 bis 121°, der der *s-Tribrombenzoësäure* bei 188 bis 189°, der des *Monochlor-s-tribrombenzols* bei 87 bis 88° und der des *s-Trichloranilins* bei 75 bis 77° gefunden. Das s-Trichloranilin läfst sich aus benzolischer Lösung als *Chlorhydrat* ausfällen. *Wt.*

H. Kretzer[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Jodosobenzoësäuren*. Er erhielt die *Trijod-m-amidobenzoësäure*, $C_7H_4O_2NJ_3$, durch Behandeln einer mit concentrirter Salzsäure (200 ccm) versetzten Lösung von m-Amidobenzoësäure (10 g) in 2 Litern Wasser mit einem mit Wasser auf 1 Liter verdünnten Gemisch einer Lösung von Jod (16 g) in Kalilauge und von Jodsäure (4 g) in Wasser bei 30°. Die in Form bräunlicher, glänzender Nadeln

[1]) Monatsh. Chem. 18, 212. — [2]) Ber. 27, 513. — [3]) Ber. 30, 1943.

sich ausscheidende Säure wird durch Lösen in sehr verdünntem Ammoniakwasser und Fällen mit wässeriger, schwefliger Säure gereinigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, derben Blättchen oder sehr zarten, seideglänzenden Nadeln gewonnen, welche unter vollkommener Zersetzung bei 196° schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser etwas leichter löslich sind. Die in concentrirter Salzsäure (50 ccm) möglichst fein suspendirte Trijodamidobenzoësäure (10 g) wurde mit einer concentrirten Lösung von 2 g Natriumnitrit diazotirt, durch Behandeln mit einer mit Eis gekühlten Lösung von Zinnchlorür (20 g) in concentrirter Salzsäure (12 ccm) in die Hydrazinverbindung und diese durch Eintragen in eine siedende Lösung von Eisenchlorid (30 g) in Wasser (ca. 60 ccm) in die *Trijodchlorbenzoësäure*, $C_7H_2J_3ClO_2$, übergeführt, welche aus Wasser in weifsen, filzigen Nadeln, aus Alkohol in lebhaft glänzenden, zarten Blättchen krystallisirt, unter Zersetzung bei 226° schmilzt und in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich ist. Dieselbe liefs sich nicht (Behandeln mit Salzsäure und Alkohol) esterificiren, wodurch bewiesen wird, dafs eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure nach der angegebenen Methode nicht esterificirbar ist. Sowohl bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, als auch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung lieferte die Trijodchlorbenzoësäure eine active, aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abscheidende Säure. Die so erhaltene *Dijodjodosochlorbenzoësäure* ist in Wasser fast nicht, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich, schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 206°, oxydirt schweflige Säure zu Schwefelsäure, entwickelt mit Salzsäure erwärmt Chlor, verpufft beim Erhitzen im Tiegel und liefert bei der Reduction die reine Trijodchlorbenzoësäure zurück. Eine höher oxydirte Säure, etwa mit zwei Jodosogruppen, zu erhalten, gelang nicht, was dafür spricht, dafs eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure bei der directen Oxydation nur ein Sauerstoffatom aufnimmt. Wird in die in Chloroform suspendirte Trijodchlorbenzoësäure Chlor eingeleitet, so erhält man bei kurzem Einleiten *Trijodchlorbenzoësäuredichlorid*, $C_7H_2J_3ClO_2Cl_2$, als gelbes, schwach nach Chlor riechendes, bei ca. 204° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver und beim längeren Einleiten von Chlor *Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid*, $C_2H_2J_3ClO_2Cl_4$, als dunkelgelbes, stark nach Chlor riechendes, sehr unbeständiges, bei 206° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver. Ein Hexachlorid der Säure konnte nicht erhalten werden. Wl.

A. Einhorn[1]) stellte gemeinsam mit A. Gernsheim und Benj. S. Bull *Derivate* der von ihm[2]) und A. Meyenberg durch Behandeln der Anthranilsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung gewonnenen *Hexahydroanthranilsäure* dar. Sie erhielten die *o-Urethanhexahydrobenzoësäure*, $C_{10}H_{17}NO_4$, durch Behandeln einer mit Eis gekühlten Lösung von Hexahydroanthranilsäure (2 g) in verdünnter Natronlauge mit Chlorkohlensäure-Aethyläther (4 g) und Ansäuern mit Salzsäure in weifsen, bei 158,5° schmelzenden, in siedendem Wasser, Essigäther, Aether, Aceton und Benzol löslichen Nadeln. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gewonnene *Aethyläther*, $C_{12}H_{21}O_4N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strahlenförmig angeordneten, bei 59 bis 60° schmelzenden Nadeln. Die in analoger Weise durch Behandeln der Hexahydroanthranilsäure mit Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylhexahydroanthranilsäure*, $C_{14}H_{17}NO_3$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, bei 220 bis 221° schmelzende Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_{16}H_{21}NO_3$, wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 131° erhalten. Der durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf den Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther gewonnene *Benzolsulfonhexahydroanthranilsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{21}O_4NS$, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in wohl ausgebildeten, weifsen, kleinen, glasglänzenden, bei 93° schmelzenden, in Wasser nicht, in Benzol, Alkohol und Essigäther sehr leicht, in verdünnter Natronlauge löslichen Prismen. Die Versuche, die Hexahydroanthranilsäure oder ihren Ester zu bromiren, blieben erfolglos. Bei der Einwirkung von Silbernitrit auf den Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther in Gegenwart von Aether nach den Angaben von Curtius[3]) erhält man weder ein Nitrit noch einen hydroaromatischen Diazoester, sondern es bildet sich der Hexahydrosalicylsäure-Aethyläther. Beim Behandeln des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers mit Nitrosobenzol entsteht gemäfs den Beobachtungen von Bamberger[4]) Azoxybenzol. Das *Platin-* und *Golddoppelsalz der Hexahydroanthranilsäure*, von denen das erstere ein blafsgelbes, das letztere ein grünstichig gelbes, krystallinisches Pulver darstellt, sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Das *Platindoppelsalz des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers*, $C_{18}H_{36}N_2O_4PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur angesäuerten Lösung des Est ersin orangefarbenen, glimmerähnlichen,

[1]) Ann. Chem. 295, 187, 201, 203. — [2]) Ber. 27, 2470. — [3]) JB. f. 1883, S. 1040 f.; siehe auch Ber. 16, 2230. — [4]) JB. f. 1896, S. 1919; Ber. 29, 103.

bei 219 bis 220° schmelzenden, in Alkohol schwer, in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem Wasser löslichen Schuppen aus. Beim Stehen an der Luft verwandelt sich der Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther langsam fast vollständig in Hexahydroanthranilsäure. Die analog der von Jourdan[1]) aus α-Dinitrochlorbenzol und Anthranilsäure erhaltenen Dinitrodiphenylamincarbonsäure durch 1½ stündiges Kochen eines Gemisches von Hexahydroanthranilsäure (1 g), Dinitrochlorbenzol (1,72 g), Pottasche (0,96 g) und Weingeist (30 ccm) unter Zusatz von Wasser gewonnene *o-p-Dinitrophenylhexahydrophenylamin-o-carbonsäure*, $C_{13}H_{15}N_3O_6$, bildet, aus einem Gemisch von heifsem Weingeist und etwas Eisessig krystallisirt, feinkörnige, orangefarbene, bei 241° schmelzende Krystalle. Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{19}N_3O_6$, wird aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol in strahlenförmig gruppirten, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln von grünstichig gelber Farbe erhalten. *o-Phenylthiouraminohexahydrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{22}N_2O_2S$, durch Behandeln des Hexahydroanthranilsäure-Aethyläthers (1 g) in Acetonlösung mit Phenylsenföl (0,79 g) dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Ligroin in mikroskopischen, bei 162 bis 163° schmelzenden Nadeln. Durch circa 10 stündiges Kochen mit Schwefelkohlenstoff (5 g) und absolutem Alkohol (5 g) wird der Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther (2 g) in den weifse, bei 123° erweichende und bei 133° schmelzende Nadeln bildenden *o-Thioharnstoffhexahydrobenzoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{32}N_2O_4S$, umgewandelt. *Hexahydroanthranilsäureamid*, $C_7H_{14}N_2O$, durch langsames Erhitzen von Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther (10 g) mit bei 0° gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak (20 g) im geschlossenen Rohre innerhalb 1½ Stunden auf 145° und 7 stündiges Erhalten des Gemisches bei dieser Temperatur neben etwas Tetrahydrobenzoësäure-Aethyläther gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in verfilzten, in Aether, Benzol und Essigäther nicht, in Wasser äufserst leicht löslichen, Curcumapapier bräunenden, bei 153,5° schmelzenden Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_{10}(-NH_2.HCl, -CONH_2)]_2.PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur abgekühlten, angesäuerten Amidlösung in blafs orangefarbenen, schuppigen, bei 234 bis 237° verpuffenden, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser leichter löslichen Kryställchen aus. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_7H_{15}N_2OBr$ durch Einleiten von Bromwasserstoff in die mit Eis gekühlte alkoholisch-ätherische Lösung des Amids erhalten, krystallisirt aus

[1]) JB. f. 1885, S. 929 ff.

absolutem Alkohol in prismatischen, bei 257 bis 259° schmelzenden Nadeln. Das diesem Salze sehr ähnliche *chlorwasserstoffsaure Salz* schmilzt bei 251 bis 252°. *Wt.*

Hans Rupe[1]) stellte einige *Derivate der Anthranilsäure* dar. Er erhielt die *m-Nitroacetylanthranilsäure (5-Nitroacetyl-2-aminobenzoësäure)*, $(NO_2)C_6H_3(NHC_2H_3O)COOH$, durch Acetyliren der Anthranilsäure, durch Kochen mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid und Versetzen der so gebildeten, in concentrirter Schwefelsäure (100 g) gelösten Acetylanthranilsäure (20 g) mit einer Lösung von Salpetersäure (11 g) vom spec. Gew. 1,44 in concentrirter Schwefelsäure (20 g) bei 40° und Ausgiefsen des Reactionsgemisches auf Eis in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln. Dieselbe spaltet beim $1^1/_2$ stündigen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, oder auch beim kurzen Kochen mit concentrirter Salzsäure die Acetyl gruppe ab und die so erhaltene *Nitroanthranilsäure (5-Nitro-2-aminobenzoësäure)*, $(NO_2)C_6H_3(NH_2)COOH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, bei 263° schmelzenden Nadeln. Die durch Kuppelung der diazotirten Nitroanthranilsäure mit Phenolen u. s. w. erhaltenen Farbstoffe sind, da sie im diazotirten Rest eine Carboxylgruppe enthalten, beizenziehend; die directen Ausfärbungen auf Wolle und Seide sind den analogen p-Nitranilinfarbstoffen in der Nüance vollständig gleich. Der mit Wasserstoffsäure entstehende Farbstoff ist tiefblau, welche Farbe beim Ansäuern in Kirschroth übergeht. Auf gebeiztem Kattun werden damit folgende Färbungen erhalten. Eisen giebt ein mattes Oliv, Thonerde ein schwaches, Chrom ein kräftiges Malve; auf Wolle allein wird ein ziemlich dunkles Bordeaux erzeugt. Beim Erwärmen einer Lösung der diazotirten Nitroanthranilsäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung entsteht m-Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 227 bis 228°. Der *Thioharnstoff des Anthranilsäure-Aethyläthers*, $(C_2H_5COO)C_6H_4(NHCSNH_2)$, wird beim Versetzen des salzsauren Salzes des Anthranilsäure-Aethyläthers in concentrirt wässeriger Lösung mit Rhodankalium in langen, weifsen, bei 120 bis 121° schmelzenden Nadeln erhalten und geht beim fünf Minuten langen Erhitzen auf 125° in das aus Eisessig in weifsen, glänzenden, bei 289° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Ketothiotetrahydrochinazolin*, $C_8H_6N_2OS$, über. Da die Reduction der diazotirten m-Nitroanthranilsäure zur Hydrazinverbindung Schwierigkeiten macht, wurde versucht, von der o-Nitro-

[1]) Ber. 30, 1097.

chlorbenzoësäure ausgehend, ein entsprechendes Phenylhydrazidoderivat zu erhalten. *m-Nitro-o-chlorbenzoësäure* wird in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man ein Gemisch von Salpetersäure (15 g) von 100 Proc. und concentrirter Schwefelsäure (30 g) in eine Lösung von o-Chlorbenzoësäure (20 g) in concentrirter Schwefelsäure (100 g) einfliefsen läfst, auf Eis giefst und das Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin (3 bis 4 Mol.) wird der m-Nitro-o-chlorbenzoësäure-Aethyläther (1 Mol.) in den lange, goldgelbe, in heifsem Alkohol leicht lösliche, bei 129 bis 130° schmelzende Nadeln bildenden *Nitrophenylhydrazidobenzoësäure-Aethyläther*, $(NO_2)C_6H_3(-COOC_2H_5, -NHNHC_6H_5)$, übergeführt, welcher durch Erwärmen mit Alkalien leicht verseift wird. Die hierbei entstehende freie Säure ist aber nicht beständig, sondern geht sogleich in das *Nitrophenylindazolon*, $(NO_2)C_6H_3(-CO-, -NH-)NC_6H_5$, über, welches aus Eisessig in gelbgrünen, feinen, sich etwas über 260° zersetzenden, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in siedendem Wasser nur spurenweise löslichen Nädelchen krystallisirt. In Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe und die *Natriumverbindung* krystallisirt aus der Lösung des Nitrophenylindazolons in concentrirter Natronlauge in rothen Blättchen mit grünem Reflex. Dieselbe hat entschieden chromophoren Charakter, Wolle färbt sich damit beim Erwärmen in Wasser allmählich gelbgrün, gechromte Wolle sofort mehr gelbbraun. *Wt.*

Das der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) zu Ludwigshafen am Rhein patentirte Verfahren zur *Darstellung von Acetanthranilsäure durch Oxydation von Acet-o-toluidid mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat* beruht darauf, dafs die Oxydation des Acet-o-toluidids mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat ausgeführt wird. Das Magnesiumsulfat setzt sich mit dem bei der Reaction frei werdenden Alkali zu Alkalisulfat und unlöslichem, die Reaction also nicht weiter beeinflussendem Magnesiumoxyd um, so dafs also das sich bildende Alkali stets unschädlich gemacht wird, wodurch sich die Ausbeute an *Acetanthranilsäure* erheblich erhöht. *Wt.*

M. Kowalski u. St. Niementowski[2]) stellten Amidine der Anthranilsäure dar. Sie erhielten das schon als Nebenproduct bei der Darstellung von Acet-m-homoanthranilsäure von Niementowski[3]) beobachtete *Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure*, $C_{16}H_{12}N_2O_3$, durch 50stündiges Erhitzen von Anthranilsäure

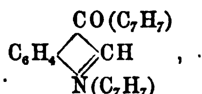
---

[1]) Patentbl. 18, 785; D. R.-P. Nr. 94629. — [2]) Ber. 30, 1186. — [3]) JB. f. 1888, S. 1952 ff.; f. 1889, S. 1062 ff.

(1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid ($2^1/_2$ Mol.) bei Gegenwart eines Condensationsmittels, wie z. B. Chlorzink, Eingiefsen der Reactionsmasse in Wasser, Auskochen des Niederschlages mit Wasser zur Entfernung der gebildeten Acetanthranilsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in weifsen, breiten, verwachsenen Blättchen, aus Alkohol in derben, gewöhnlich bräunlich gefärbten Kryställchen. Es erweicht beim Erhitzen im Capillarrohre bei 240° und schmilzt bei 248° zu einem klaren gelben Oel. Es ist in Wasser nicht, in Aether und Benzol fast nicht, in Aceton löslich, ferner als starke Säure löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, und addirt erst nach längerem Kochen solcher Lösungen 1 Mol. Wasser, wobei es in die lange, durchsichtige, bei 226° schmelzende Nadeln bildende *Aethenyldianthranilsäure*, $C_{16}H_{14}N_2O_4$, übergeht, welche ebenfalls eine starke Säure ist und sich in den organischen Lösungsmitteln leichter löst als ihr Anhydrid. Beim Kochen von m-Homoanthranilsäure zum Zwecke der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid wurden neben der Acethomoanthranilsäure noch zwei andere Körper erhalten, nämlich einmal das *Anhydrid der Aethenyldi-m-homoanthranilsäure*, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, in weifsen, bei 293° schmelzenden, in Aether und Wasser nicht, in Benzol sehr schwer, in Alkohol etwas leichter, in Aceton und Eisessig leichter löslichen Blättern, und daneben das *Anhydrid-Amid der Aethenyldi-m-homoanthranilsäure*, $C_{18}H_{17}N_3O_2$, in undeutlich ausgebildeten, verwachsenen, braunen, bei 278° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Plättchen. Die *Pyrotraubendianthranilsäure*, $CH_3COC(=NC_6H_4COOH, -NHC_6H_4COOH)$, durch Kochen äquimolekularer Mengen Anthranil- und Brenztraubensäure in Toluollösung dargestellt, krystallisirt in gelblichen, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes grünlich grau werdenden, bei 295° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol und Benzol sehr schwer, in Wasser spurenweise löslichen Nädelchen. Die Säure besitzt saure und basische Eigenschaften wegen ihrer Löslichkeit in Ammoniak und in Alkalien, sowie auch in concentrirter Salzsäure. Das *Phenylhydrazon*, $(CH_3-, C_6H_5NHN=)C-C(=NC_6H_4COOH, -NHC_6H_4COOH)$, wird aus Alkohol krystallisirt in zugespitzten, gelben, bei 165 bis 170° erweichenden und bei 250° unter Aufschäumen schmelzenden Stäbchen erhalten, welche in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich sind wie das Amidin selbst. Die durch Erhitzen von m-Homoanthranilsäure mit Brenztraubensäure in Tolluollösung gewonnene *Pyrotraubendi-m-homoanthranilsäure*, $CH_3COC[=NC_6H_3(CH_3)COOH, -NHC_6H_3(CH_3)COOH]$, krystallisirt aus Wasser oder

Alkohol in strohgelben oder grauen, unter Zersetzung bei 280° schmelzenden, in Aether und Benzol nicht, in Alkohol und Aceton ziemlich, in Mineralsäuren, Alkalien, Ammoniak, siedendem Wasser und Eisessig leicht löslichen Nädelchen. Das *Phenylhydrazon*, $(CH_3-, C_6H_5NHN=)C-C[=NC_6H_3(CH_3)COOH, -NHC_6H_3(CH_3)COOH]$, bildet hellgelbe, concentrisch gruppirte, bei 202° erweichende und bei 206° unter Zersetzung schmelzende, in Aether und Benzol schwer, in Alkohol, Wasser, Alkalien und Mineralsäuren leicht lösliche Nadeln. *Wt.*

Jörgen Eitzen Thesen. Ueber Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure und deren Verhalten im Thierkörper [1]). — Aus der Phenylglycin-o-carbonsäure wurde indoxylschwefelsaures Kalium auf folgende Weise erhalten: Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit Kalihydrat so lange erwärmt, bis die ganze Masse roth geworden ist. Die abgekühlte Schmelze wird ins Wasser eingetragen und mit pyroschwefelsaurem Kalium versetzt. Die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums wird gereinigt. Die Synthese gelingt nur dann, wenn das pyroschwefelsaure Kalium frei von Kaliumsulfat ist. Es wurde auch das *Indoxyldibenzyl*,



erhalten; es schmilzt bei 166°. — Phenylglycin-o-carbonsäure ist nach der Verfütterung in unverändertem Zustande im Harne nachweisbar, es entstehen dabei weder Aetherschwefelsäuren noch Indikan. — Phenylglycin, welches stark giftig ist, vermehrt nach der Verfütterung ebenfalls die Aetherschwefelsäuren nicht. *Wr.*

H. Eckenroth und G. Körppen [2]) beschrieben einige von ihnen dargestellte *Derivate des o-Benzoësäuresulfinids (Saccharins)*. Sie erhielten das schon von ihnen [3]) bei der Darstellung des Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinids als Nebenproduct erhaltene *Aethylendi-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2-CH_2-N(-CO-, -SO_2-)C_6H_4$, in besserer Ausbeute durch mehrere Tage langes Kochen von Saccharinnatrium mit Aethylenbromid und etwas Alkohol, Extrahiren des Reactionsproductes mit siedendem Alkohol, worin die Bromäthylverbindung sich löst, und Umkrystallisiren des als graues Pulver zurückbleibenden Aethylendi-o-benzoësäuresulfinids aus Eisessig, wodurch es in dicken, glasglänzenden, bei

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 23—29. — [2]) Ber. 30, 1265. — [3]) JB. f. 1896, S. 1248.

245 bis 246° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol nahezu unlöslichen Krystallen erhalten wird. Das *Oxäthyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_2H_4OH$, wird durch Kochen von Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinid mit verdünnter Natronlauge und Neutralisiren mit Salzsäure in kleinen, verwachsenen, bei 183° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln gewonnen. Das *Methylendi-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2N(-CO-, -SO_2-)C_6H_4$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von o-Benzoësäuresulfinid (10 g) in 70 proc. Schwefelsäure unter Kühlung mit der berechneten Menge 40 proc. Formaldehydlösung und Erwärmen auf 40°, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist. Es bildet in allen Lösungsmitteln unlösliche, mikroskopische, sechsseitige, bei 290° schmelzende Tafeln. *Ameisensäure-Aethyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCOOC_2H_5$, wird durch Einwirkung von Chlorameisensäure-Aethyläther auf Saccharinnatrium als weifses krystallinisches, bei 136° schmelzendes, leicht zersetzliches, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen lösliches Pulver erhalten, welches durch längeres Kochen mit Wasser in Saccharin, Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Das ebenso durch Einwirkung von Chloressigsäure-Methyläther und -Aethyläther auf Saccharinnatrium gewonnene *Essigsäure-Methyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2COOCH_3$, und *Essigsäure-Aethyläther-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2COOC_2H_5$, bilden weifse, krystallinische, in Wasser nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindungen. Die Methylätherverbindung schmilzt bei 118°, die Aethylätherverbindung bei 104°. Das *Benzoyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCOC_6H_5$, durch 2 stündiges Erhitzen molekularer Mengen Benzoylchlorid und o-Benzoësäuresulfinidnatrium im geschlossenen Rohre auf 225° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, derben, weifsen, bei 165° schmelzenden, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in heifsem Alkohol sehr schwer löslichen Nadeln. Das durch 3 stündiges Erhitzen von o-Benzoësäuresulfinidnatrium mit der berechneten Menge β-Bromäthylphenyläther auf 250° gewonnene *Phenoxäthyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NCH_2CH_2OC_6H_5$, bildet dicke, glänzende, bei 81 bis 82° schmelzende, in Wasser und kaltem Alkohol unlösliche, in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig lösliche Würfel und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Natrium zu der glänzende, weifse, bei 139° schmelzende, in Wasser unlösliche, in den bekannten Lösungsmitteln lösliche Blättchen darstellenden *Phenoxäthyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4(-COOH, -SO_2NHCH_2CH_2OC_6H_5)$,

aufgespalten, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter theilweiser Zurückbildung zu Phenoxäthyl-o-benzoësäuresulfinid in o-Sulfobenzoësäure und salzsaures Phenoxäthylamin [1]) vom Schmelzp. 215° gespalten wird. Das endlich durch Erhitzen molekularer Mengen Pikrylchlorid und o-Benzoësäuresulfinidnatrium auf 220° erhaltene *Pikryl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_6H_2(NO_2)_3$, krystallisirt aus Eisessig in dicken, glänzenden, gelben, bei 262° schmelzenden, in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslichen Würfeln, und wird durch Behandeln mit alkoholischem Natrium nicht in die entsprechende Pikryl-o-amidosulfobenzoësäure übergeführt, sondern ebenso wie durch Salzsäure in o-Benzoësäuresulfinid und Pikrinsäure, resp. deren Natriumsalze gespalten. *Wt.*

Ira Remsen und G. W. Gray. Ueber die isomeren Chloride der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure [2]). — Die Verfasser fanden, dafs ebenso wie die o-Sulfobenzoësäure [3]), so auch die p-Nitro-o-sulfobenzoësäure zwei isomere Chloride liefert, von denen das symmetrische von der Formel $C_6H_3(-NO_2, -COCl, -SO_2Cl)$ beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NNH_4$, und das asymmetrische von der Formel $C_6H_3(-NO_2-CCl_2-, -SO_2-)=O$, beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfosäure, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2ONH_4)$, liefert. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wurde p-Nitrotoluol in p-Nitro-o-toluolsulfosäure, diese durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in p-Nitro-o-sulfobenzoësäure übergeführt und durch Erhitzen des Kaliumsalzes derselben mit Phosphorpentachlorid auf 150° das Gemisch der beiden isomeren Chloride erhalten, welches aus 80 bis 90 Proc. des asymmetrischen und 10 bis 20 Proc. des symmetrischen Chlorids besteht. Ihre Trennung gelingt durch Krystallisation aus Chloroform, aus welcher Lösung sich das symmetrische Chlorid ausscheidet, während das asymmetrische aus der Mutterlauge gewonnen wird. Das *symmetrische p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -COCl, -SO_2Cl)$, wird aus der Chloroformlösung in Krystallen erhalten, welche anscheinend aus monoklinen Pinakoiden mit der Basis bestehen. In Aether ist es schwerer löslich wie das asymmetrische Chlorid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 95° (uncorr.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohre auf 150° erleidet

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1739 (Chr. Schmidt). — [2]) Amer. Chem. J. 19, 496—511. — [3]) Daselbst 17, 309, 311, 330, 347; 18, 791, 794, 809, 818.

es keine Zersetzung. Das *asymmetrische p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -CCl_2-, -SO_2-)=O$, krystallisirt aus Petroläther, worin es in 200 Thln. erst löslich ist, in feinen, weifsen Nadeln oder flachen Tafeln. In Aether und Chloroform ist es äufserst leicht löslich, schmilzt bei 56 bis 57° und zersetzt sich beim Erhitzen über 160°. Es ist wahrscheinlich identisch mit der von Kastle[1]) beschriebenen Verbindung. Beide Chloride werden in Berührung mit kaltem Wasser nur sehr langsam, beim Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge geben beide das charakteristische saure Kaliumsalz der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure. Beim Behandeln mit Ammoniak giebt das symmetrische Chlorid das *Ammoniumsalz des p-Nitrobenzoësäuresulfinids*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NNH_4$, welches in rechtwinkligen Tafeln krystallisirt und beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht schmilzt. Das aus dem Ammoniumsalze mittelst Salzsäure abgeschiedene *p-Nitrobenzoësäuresulfinid*[2]) bildet feine Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 209° (uncorr.). Das *Silbersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in kurzen, feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NK$, bildet feine, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Ba.3H_2O$, wird in gut ausgebildeten Prismen erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Ca.6H_2O$, bildet lange, durchsichtige, rechtwinklige Säulen. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Mg.6^1/_2H_2O$, erscheint in schönen, durchsichtigen Krystallen, die eine Combination von orthorhombischen Domen und Prismen zu sein scheinen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=N]_2Zn.4^1/_2H_2O$, krystallisirt in kurzen, dicken, mit Domen combinirten Prismen. Das durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° gewonnene *Methylestersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NCH_3$, bildet in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser ebenfalls lösliche, bei 179° (uncorr.) schmelzende, blattförmige Krystalle. Das analog dargestellte *Aethylestersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CO-, -SO_2-)=NC_2H_5$, stellt in Wasser lösliche, und in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer lösliche, bei 172° (uncorr.) schmelzende Nadeln dar. Das beim Behandeln des asymmetrischen Chlorids der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure mit Ammoniak entstehende

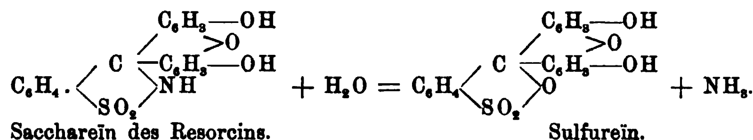
[1]) JB. f. 1889, S. 1880 ff. — [2]) JB. f. 1886, S. 1556 f. (Noyes).

Ammoniumsalz der p-Nitrocyanbenzolsulfosäure, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2ONH_4)$, bildet aus Nadeln bestehende, strahlige Massen. Die aus demselben gewonnene *p-Nitrocyanbenzolsulfosäure*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OH).H_2O$, krystallisirt in langen Prismen, schmilzt zwischen 145 und 150° in ihrem Krystallwasser, löst sich in weniger als ihrem halben Gewicht Wasser und giebt beim Erhitzen mit Kalilauge und darauf folgendem Uebersättigen mit Salzsäure das saure Kaliumsalz der p-Nitro o-sulfobenzoësäure. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OAg).H_2O$, wird in feinen, langen, rechtwinkligen Nadeln erhalten. Aus demselben durch Behandeln mit Jodäthyl ein Estersalz zu erhalten, gelang nicht. Es entstand dabei eine stark saure, der von Jesurun[1]) durch Einwirkung von Alkohol auf o-Cyanbenzolsulfosäure erhaltenen o-Benzaminsulfosäure wahrscheinlich analoge Verbindung, die noch nicht näher untersucht ist. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2OK).1^1/_2H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Ba.2^1/_2H_2O$, ist in kaltem Wasser leicht löslich und konnte nicht in wohlausgebildeten Krystallen, sondern nur in warzenähnlichen Massen erhalten werden. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Ca.7H_2O$, bildet flache, längliche, in Wasser äufserst leicht lösliche Tafeln. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Mg.8H_2O$, erscheint in etwas länglichen, in Wasser äufserst leicht löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2O)]_2Zn.7H_2O$, bildet lange, prismatische, in Wasser äufserst leicht lösliche Säulen. Das durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid gewonnene *p-Nitrocyanbenzolsulfonchlorid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2Cl)$, krystallisirt aus Chloroform in langen, rechtwinkligen, bei 107 bis 108° schmelzenden, in Chloroform, Aether und Benzol löslichen Prismen. Das aus demselben durch Behandeln mit Ammoniak erhaltene *p-Nitrocyanbenzolsulfonamid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2NH_2)$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, rechtwinklige Blöcke und schmilzt nicht unter 270°. Das endlich durch Behandeln des Sulfonchlorids in Chloroformlösung mit Anilin dargestellte *p-Nitrocyanbenzolsulfonanilid*, $C_6H_3(-NO_2, -CN, -SO_2NHC_6H_5)$, krystallisirt in feinen, bei 207 bis 208° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. *Wt.*

P. Monnet und J. Koetschet. Sacchareïne, neue Farbstoffe, Derivate des Benzoësäuresulfimids[2]) (Saccharin). — Die Condensationsproducte des Saccharins mit Phenol und Amino-

[1]) JB. f. 1893, S. 1281. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 690.

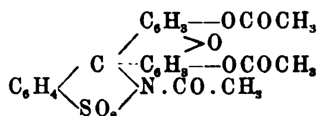
phenol nennen die Verfasser *Sacchareïne.* Dieselben sind den Phtaleïnen ähnlich. Wie das Sacchareïn sich unter der Einwirkung von concentrirten Mineralsäuren in o-Sulfobenzoësäure und NH_3 zerlegt, so werden die Sacchareïne nach derselben Art gespalten in die entsprechenden *Sulfureïne*, die wahrscheinlich identisch sind mit den durch Condensation von o-Sulfobenzoësäure und Phenol entstehenden Producten:



Sacchareïn des Resorcins. Sulfureïn.

Die interessantesten Verbindungen dieser Reihe sind die Derivate des m-Aminophenols, die in ihren Eigenschaften den Rhodaminen analog sind, aber in Folge der Gegenwart eines substituirbaren Wasserstoffatomes in der Gruppe SO_2NH vermögen dieselben durch Einführung eines Säure- oder Alkoholradicals eine grofse Anzahl von Derivaten zu bilden. Es wurden dargestellt: Acetyl- und Aethylderivate des Sacchareïns des Diäthyl-m-aminophenols. Die Sulfureïne des m-Aminophenols, die durch Ersatz der Gruppe SO_2NH durch SO_2O entstehen, sind wahrscheinlich identisch mit den von Sandmeyer durch Condensation des o-Sulfobenzaldehyds und Dialkyl-m-aminophenol entstehenden Verbindungen. In einem Punkte unterscheiden sich indessen die Sacchareïne von den Rhodaminen sehr wesentlich; während nämlich die verdünnten Lösungen der letzteren ohne Veränderung einen Ueberschufs von Alkali vertragen, werden die Sacchareïne sofort durch Alkali, selbst in der Kälte durch verdünntes Ammoniak, entfärbt. Mit der Umwandlung der Sacchareïne in die Sulfureïne werden die so erhaltenen Farbstoffe zu alkalibeständigen Farbstoffen. In letzterer Eigenschaft übertreffen sie dann selbst die Rhodamine. Das gleiche Resultat, ohne Zerstörung der Sulfimidgruppe, wird auch erreicht durch Substitution des Wasserstoffs durch Säureradicale. Wenn man aber an Stelle des Säureradicals einen Alkylrest in die Sulfimidgruppe einführt, werden die Eigenschaften der Farbstoffe nicht geändert, so verschwindet die rothviolette Färbung der Lösung des Aethylderivates durch eine Spur Alkali. — I. Condensation des Saccharins mit Resorcin. 18 g Saccharin werden mit 22 g Resorcin und 2,2 g Aluminiumchlorid während sieben Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Am Ende der Operation bildet die Masse eine dicke Paste, die nach dem Erkalten hart und spröde wird. Dieselbe wird nach dem Pulvern in der Kälte

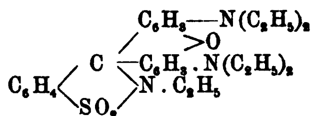
mit einer verdünnten Sodalösung behandelt. Der Rückstand, ein braunrothes Product, das sich wohl in warmen; aber nicht in kalten Alkalien löst, wurde nicht untersucht. Die alkalische Lösung ist stark orangegelb gefärbt und zeigt beim Verdünnen eine starke grüne Fluorescenz. Auf Zusatz einer Säure fällt der Farbstoff aus. Die Versuche, zu einem krystallinischen Producte zu gelangen, waren vergeblich. Es gelang dies nur durch Ueberführung in das Acetylderivat und Verseifung des letzteren. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Sacchareïn mit 30 g Acetanhydrid gekocht und nach dem Erkalten in Alkohol gegossen. Die Acetverbindung fällt alsdann in Form eines krystallinischen, schwach gelb gefärbten Pulvers aus, Schmelzp. 286°. Es ist in H_2O unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich. Nach den Analysenresultaten ist die Verbindung ein *Triacetylderivat:*



Es wird durch wässerige kaustische Alkalien theilweise, durch alkoholische Kalilösung aber vollständig verseift. Wenn man dieses Acetylderivat mit einer alkoholischen Lösung von Natron bis zur völligen Lösung kocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure fällt, so erhält man das *reine Sacchareïn*, das aus Alkohol in schwach gefärbten Flittern krystallisirt, Schmelzp. 265 bis 267°. Es löst sich in verdünnten Alkalien leicht mit sehr reiner gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Säuren fällen es aus dieser Lösung in orangegelben Flocken. Wie das Fluoresceïn läfst sich auch das Resorcinsacchareïn leicht in Halogenderivate umwandeln. Diese Substanzen sind rothe Farbstoffe von mehr bläulicher Nüance als die entsprechenden Derivate des Fluoresceïns. Das *Bromresorcinsacchareïn* wird, wie folgt, dargestellt: Man löst 10 g Resorcinsacchareïn in 60 ccm Alkohol, fügt allmählich 11 g Brom zu bei einer Temperatur von 40°, darauf 3 g Natriumchlorat(?) in concentrirter wässeriger Lösung und kocht eine bis zwei Stunden am Rückflufskühler. Das Bromderivat fällt in Form kleiner, braunrother Krystalle aus. Es ist unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol. Alkalien lösen es mit rother Farbe. Das analog dargestellte *Jodderivat* bildet ein orangerothes Pulver, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich. — II. Condensation des Saccharins mit alkylirten m-Aminophenolen. *Tetraäthyl-m-aminophenolsacchareïn* entsteht beim Erhitzen von 100 g Diäthyl-m-

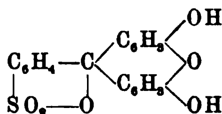
aminophenol und 200 g Saccharin auf 165° während 36 Stunden. Das Reactionsproduct wird zunächst mit Na_2CO_3 ausgekocht, hierauf mehrere Stunden mit NaHO digerirt. Der Rückstand, ein braunes Pulver, stellt die Base des Saccharеïns dar. Zur Reinigung führt man die Base durch Lösen in verdünnter warmer Salzsäure in das Chlorhydrat über und fällt die Lösung des letzteren mit Ammoniak. Die getrocknete Base wird aus Toluol oder besser Benzol umkrystallisirt und ist dann ungefärbt, Schmelzp. 243°. Dieselbe löst sich genügend in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, sehr leicht in Chloroform, aber nicht in Ligroin. Das *Chlorhydrat* bildet grüne, metallisch glänzende Krystalle, die sich in Wasser zwar wenig, aber mit intensiv rothvioletter Farbe und gelber Fluorescenz lösen. Die wässerige Lösung entfärbt sich beim Kochen unter Ausscheidung der Base. Das *Sulfat* besitzt dieselben Eigenschaften. *Saccharеïn des Dimethyl-m-aminophenols* entsteht analog dem vorausgehenden aus Dimethyl-m-aminophenol und besitzt auch analoge Eigenschaften. *Saccharеïn des Monoäthylaminophenols*. Die Farbe der Lösung ist gegenüber den anderen mehr gelb. Es färbt Baumwolle ohne Beize und giebt bei der Behandlung mit Acetanhydrid ein farbloses Acetylderivat. *Saccharеïn des Monophenyl-m-aminophenols*, m-Oxydiphenylamin. Die Salze sind in Wasser unlöslich, aber in Alkohol mit violettrother Farbe löslich. — III. Einwirkung von Acetanhydrid auf das Saccharеïn des Diäthyl-m-aminophenols. Beim Kochen des Saccharеïns mit der vierfachen Menge Anhydrid während einiger Sunden bildet sich *Acetyltetraäthyl-m-aminophenolsaccharеïn*, das nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids in Form eines beinahe farblosen krystallinischen Pulvers zurückbleibt und aus Aceton umkrystallisirt werden kann, Schmelzp. 230 bis 232°. Es löst sich leicht in warmem, angesäuertem Wasser, und die Salze krystallisiren aus concentrirter Lösung in grünen, metallglänzenden Krystallen. Im Gegensatz zu dem nicht acetylirten Saccharеïn wird die Lösung weder bei längerem Kochen noch durch Alkalien entfärbt. Die Base ist leicht löslich in Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin. Die Lösungen der Base in Alkohol und Chloroform sind stark roth gefärbt, diejenigen in Ligroin und Aether beinahe farblos. Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Natron, die Farbe der Lösung geht alsdann in eine intensiv violettblaue über, die nach und nach verschwindet. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das nicht acetylirte Saccharеïn aus. — IV. Aethylirung des Saccharеïns des Diäthyl-m-aminophenols. Zu diesem Zwecke

wurden 10 g Base in 70 ccm absolutem Alkohol vertheilt, dann eine Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 5 g Aethyljodid hinzugefügt und das Ganze fünf Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und hierauf mit Ammoniak behandelt. Die abgeschiedene Base wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung



ist farblos, schmilzt bei 220 bis 222° und löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether und Alkohol. In ihren Eigenschaften gleicht die Aethylverbindung dem reinen Saccharein, die Salze sind wenig beständig und werden durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen ebenso wie durch Alkalien entfärbt. Andere Reactionen der Saccharein̈e werden zur Zeit von den Verfassern noch studirt, z. B. die Umwandlung der Gruppe SO_2NH in SO_2OH. Es entstehen dabei Farbstoffe von anderen Eigenschaften. *Kb.*

P. Sisley. Ueber die Condensationsproducte des Saccharins mit den Phenolen [1]). — Verfasser erhielt das auch von P. Monnet und J. Koetschet [2]) dargestellte *Sulfureïn des Resorcins*



durch dreistündiges Erhitzen von Saccharin (18 g) mit Resorcin (21 g) und concentrirter Schwefelsäure von 66° auf 150 bis 180°, Eingiefsen des Reactionsproductes nach dem Erkalten in Wasser und Umkrystallisiren des dabei sich abscheidenden Productes aus Alkohol oder Essigsäure. Das so gewonnene *Sulfureïn des Resorcins* krystallisirt wasserfrei, es bildet kleine gelbbraune Krystalle, löst sich sehr wenig mit einer röthlich gelben Färbung und prächtigem grünem Dichroismus in Wasser, kann, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung, bis auf 300° erhitzt werden und ist löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether und Chloroform. Seine Alkalisalze sind leicht löslich, besitzen einen schönen grünen Dichroismus und färben Seide wie das Uranin (Natriumsalz des Fluoresceïns), die erhaltenen Farbennüancen sind aber wenig licht-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 821—823. — [2]) Vorstehendes Referat.

beständig. Durch Behandeln mit Brom in alkoholischer Lösung wird das Sulfureïn des Resorcins in ein *Tetrabromderivat*, $C_{19}H_8Br_4SO_6$, übergeführt, welches braunrothe Krystalle mit ebensolchen Reflexen bildet. Dasselbe ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich und löst sich in den Alkalien mit rother Farbe und gelber Fluorescenz. Beim Ausfärben auf Seide giebt es dieselben Nüancen, wie das Eosin, und sind dieselben gegen Licht gleich unbeständig, gegen Säuren dagegen beständiger wie die Eosinfärbungen. *Wt.*

P. Monnet und J. Koetschet. Die Sacchareïne. Antwort an Sisley[1]). — Die Verfasser weisen den Prioritätsanspruch von Sisley zurück mit dem Hinweis darauf, dafs ihre in Lyon niedergelegten Angaben bereits aus den Jahren 1889 und 1895 datiren, und dafs die von Sisley dargestellten Farbstoffe, in Folge der Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure, Derivate der o-Sulfobenzoësäure und nicht des Saccharins sind. Saccharin erleidet bereits unter 100° durch concentrirte Schwefelsäure eine Zersetzung in Ammoniak und o-Sulfobenzoësäure. *Kb.*

G. P. Monnet und Cartier. Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen (Saccharofluoresceïn). La Société Chimique des Usines du Rhône. Engl. Pat. Nr. 21197[2]). — Auf ähnliche Weise, wie im englischen Patent Nr. 21196[3]), werden Farbstoffe erhalten durch Condensation des Saccharins mit m-Amidophenol oder Kresol oder mit deren Mono- oder Dialkylderivaten. Z. B. werden 1 kg Diäthyl-m-amidophenol mit dem doppelten Gewichte Saccharin auf 165° C. während 36 Stunden erhitzt. Die Reaction vollzieht sich wesentlich rascher unter Anwendung eines Condensationsmittels. Die erkaltete Schmelze wird in sodahaltigem Wasser suspendirt. Nach dem Aufkochen und Filtriren wird der Rückstand mit Natronlauge mehrere Stunden digerirt. Der hierbei bleibende Rückstand wird schliefslich in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der kochenden, filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine grüne, metallisch glänzende Krystalle aus. Das Product ist in Wasser schwer löslich, die Lösung ist violettroth gefärbt und zeigt gelbe Fluorescenz. Beim Kochen der Lösung tritt Entfärbung ein unter Abscheidung eines violetten, flockigen Niederschlages. Die Farbe erscheint auf Zusatz von Säure wieder. Eine ähnliche Zersetzung tritt auf Zusatz von Alkali ein. Die aus Benzol krystallisirte Base schmilzt bei 240 bis 245°. Die Producte sind *Sulforhodamine*. *Kb.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1030. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 795. — [3]) Daselbst, S. 735.

Fr. L. Dunlap. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf Mucochlorylchlorid, Mucobromylbromid und die correspondirenden Säuren [1]). — Verfasser wies durch Untersuchung des Verhaltens von Mucochlorylchlorid und Mucobromylchlorid und der diesen correspondirenden Säuren gegen Aluminiumchlorid und Benzol nach, dafs die Mucochlorsäure und Mucobromsäure nicht die Aldehydgruppe enthalten, sondern die Lactonstructur besitzen. Die von Hill [2]) angegebene Methode zur Darstellung von Mucochlorsäure wurde dahin abgeändert, dafs die Pyromucinsäure und das Mangandioxyd mit einander gemischt und in vier Portionen in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten zu der nöthigen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 hinzugegeben wurde. Auf diese Weise wurde die Ausbeute an Mucochlorsäure bis auf 75 Proc. gebracht. Das durch Erhitzen der Mucochlorsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid gewonnene *Mucochlorylchlorid*, $C_4HCl_3O_2$, stellt ein gelbliches, unter 15 mm Druck bei 100 bis 101° siedendes Oel dar, welches die Augen- und Nasenschleimhäute stark angreift. Durch Behandeln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in einer mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff versetzten Lösung von dem vierfachen Gewichte Benzol wird das Mucochlorylchlorid in *Dichlordiphenylcrotonsäure*, $C_4H_2Cl_2(C_6H_5)_2O_2$, übergeführt, welche aus Ligroin in kurzen, farblosen, bei 152° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Aether und Aceton leicht, in Alkohol und Chloroform etwas schwerer, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Prismen krystallisirt. Das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2Ba . 2H_2O$, bildet in Wasser sehr schwer lösliche, kleine Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{11}Cl_2O_2)_2Ca . 2H_2O$, wurde als mikrokrystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Der *Methyläther* und *Aethyläther* scheinen flüssig zu sein. Durch Kaliumpermanganat wird die Dichlordiphenylcrotonsäure zu der bei 144 bis 145° schmelzenden *Diphenylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$, oxydirt und durch Natriumamalgam wird sie zu *γ-Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{16}O_2$, reducirt, welche kleine, strahlige, bei 106° schmelzende, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Wasser nicht lösliche Prismen bildet. Das *Silbersalz der γ-Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, ist in Wasser so gut wie unlöslich und scheint amorph zu sein. Ebenso sind auch das Baryum- und Calciumsalz der γ-Diphenylbuttersäure amorph. Durch Behandeln von Mucobromylbromid mit Aluminiumchlorid

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 641—649. — [2]) JB. f. 1887, S. 1674 f.

und Benzol Dibromdiphenylcrotonsäure zu erhalten, gelang auf keine Weise. Dagegen erhält man diese Säure sehr leicht, wenn man Mucobromsäure in dem fünffachen Gewichte Benzol löst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und darauf unter Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Die so gewonnene *Dibromdiphenylcrotonsäure*, $C_4H_2Br_2(C_6H_5)_2O_2$, krystallisirt aus Eisessig in zugespitzten, bei 146 bis 147° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Benzol und Ligroin schwerer löslichen Prismen. Das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2Ba . 3H_2O$, wurde als mikrokrystallinischer, in Wasser äufserst schwer löslicher Niederschlag erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{11}Br_2O_2)_2Ca . 2H_2O$, bildet kleine, zusammengewachsene, in Wasser äufserst schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{11}Br_2O_2Ag$, ist amorph. Der *Methyläther*, $C_{16}H_{12}Br_2O_2CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen, bei 79 bis 80° schmelzenden, in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslichen Pyramiden. Der *Aethyläther* ist flüssig. Ebenso wie die Dichlordiphenylcrotonsäure giebt auch die Dibromdiphenylcrotonsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Diphenylessigsäure und bei der Reduction mit Natriumamalgam Diphenylbuttersäure. Durch Erhitzen in alkalischer Lösung wird sowohl die Dibromdiphenylcrotonsäure, wie auch die Dichlordiphenylcrotonsäure zu einem substituirten Diphenylallylen zersetzt. Das beim Kochen von Dibromdiphenylcrotonsäure in einer Sodalösung gewonnene *Diphenylbromallylendibromid*, $C_{15}H_{11}Br_3$, krystallisirt aus Ligroin in grofsen, schiefen, zwischen 120 und 130° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in siedendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslichen Prismen. Es giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. *Wt.*

H. J. Taverne[1]) studirte die *Einwirkung von Salpetersäure auf die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure.* Er erhielt das *Phenylessigsäuremonomethylamid*, $C_6H_5CH_2CONHCH_3$, durch Behandeln von Phenylessigsäurechlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von Methylaminchlorhydrat (2 Mol.) in Kalilauge (2 Mol.). Dasselbe bildet in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol und Wasser wenig lösliche, bei 58° schmelzende Krystalle, und wird beim Behandeln mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylessigsäuremonomethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CONHCH_3$, übergeführt, welches in Alkohol sehr leicht, in Aceton und Chloroform leicht,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 33.

in Aether wenig lösliche, bei 156 bis 157° schmelzende Krystalle darstellt. Die Krystalle des in analoger Weise gewonnenen *Phenylessigsäuredimethylamids*, $C_6H_5CH_2CON(CH_3)_2$, schmelzen bei 43,5°, sieden unter 10 mm Druck bei 155° und lösen sich leicht in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man hier *p-Mononitrophenylessigsäuredimethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CON(CH_3)_2$, in Krystallen vom Schmelzp. 90 bis 91°. Das *Phenylpropionsäuremonomethylamid*, $C_6H_5CH_2CH_2CONHCH_3$, welches in Chloroform, Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 59 bis 60° schmelzende Krystalle bildet, wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylpropionsäuremonomethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CONHCH_3$, übergeführt, welches in langen, bei 166 bis 167° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser und Chloroform leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Phenylpropionsäuredimethylamid*, $C_6H_5CH_2CH_2CON(CH_3)_2$, endlich stellt ein unter 10 mm Druck bei 162° und unter 33 mm Druck bei 181° siedendes, farbloses, syrupartiges, in Wasser wenig lösliches, mit Alkohol, Aether und Chloroform mischbares Oel vom spec. Gew. 1,0374 bei 17° dar und wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in *p-Mononitrophenylpropionsäuredimethylamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CON(CH_3)_2$, umgewandelt, das nadelförmige, bei 90 bis 91° schmelzende, in Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle bildet. Die Versuche ergeben, dafs die Methylamide der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure mit Salpetersäure ganz in derselben Weise reagiren, wie diejenigen der Benzoësäure (Phenylameisensäure). Die gröfsere Entfernung der Phenylgruppe von der Amidogruppe scheint bei der Nitrirung ohne Einflufs zu sein. Die Amidogruppe ist anscheinend bei der Nitrirung nur insofern von Einflufs, als bei der Nitrirung der Säuren selbst sich die Ortho- und Paranitrosäuren gleichzeitig, bei der Nitrirung der Methylamide aber nur die Paranitroderivate bilden. — Im Anschlusse hieran untersuchte Taverne[1]) auch die *Einwirkung von Salpetersäure auf Benzamid, Phenylacetamid und Phenylpropionsäureamid.* Das bei 128° schmelzende Benzamid ergab bei der Oxydation mit Salpetersäure *m-Mononitrobenzamid* vom Schmelzp. 142°, das bei 156° schmelzende Phenylacetamid *p-Mononitrophenylacetamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CONH_2$, in feinen, bei 191° schmelzenden Nadeln und

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 253.

das bei 103° schmelzende Phenylpropionsäureamid *p-Mononitrophenylpropionsäureamid*, $C_6H_4(NO_2)CH_2CH_2CONH_2$, in feinen, glänzenden, bei 174 bis 175° schmelzenden, in Aether und Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform wenig löslichen Nadeln. Die Nitrirung dieser Amide vollzieht sich also in ganz derselben Weise, wie die der Methylamide. Man erhält auch hier immer nur ein Nitroderivat, welches die Nitrogruppe im Kern enthält, und zwar nimmt die Nitrogruppe beim Benzamid die Metastellung, bei den beiden anderen Amiden die Parastellung ein. *Wt.*

Wilh. Wislicenus[1]) wies in einer Notiz über die *Darstellung von Phenylessigäther* darauf hin, dafs es bei der von ihm[2]) früher empfohlenen Darstellung des Phenylessigäthers durch Behandeln von Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas zur Erzielung guter Resultate wesentlich ist, dafs man das nach der Gleichung: $C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + H_2O + HCl = C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + NH_4Cl$ erforderliche Wasser (1 Mol.) zusetzt und die Zersetzung des als Zwischenproduct auftretenden salzsauren Imidoäthers durch Erwärmen vervollständigt. In das in absolutem Alkohol (100 g) gelöste und mit Wasser (10 g) versetzte *Benzylcyanid* (50 g) wird Salzsäuregas, ohne zu kühlen, eingeleitet, in die heifs mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit dann unter Kühlung noch einige Zeit weiter Chlorwasserstoffgas eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen und endlich noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Aether (etwa 150 ccm) vermischt und zur Lösung des Salmiaks erst mit Wasser und dann mit Sodalösung gewaschen. Durch Destillation der ätherischen Lösung erhält man den *Phenylessigsäure-Aethyläther* in einer Ausbeute von nahezu 90 Proc. vom angewandten Benzylcyanid. *Wt.*

E. Buchner[3]) hat seine Untersuchungen[4]) über *Pseudophenylessigsäure* fortgesetzt. Das schon früher von ihm (l. c.) erwähnte *Pseudophenylacetamid*, $C_7H_7CONH_2$, wird durch vier Wochen lange Behandlung von Pseudophenylessigäther mit bei 0° gesättigtem, wässerigem Ammoniak ($3^1/_2$ Thle.) im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur erhalten und krystallisirt aus Aether oder Wasser in seideglänzenden, farblosen, bei 141° schmelzenden, an der Luft sich gelb färbenden, in concentrirter Schwefelsäure sich erst mit rother, dann mit blauer Farbe lösenden Blättchen. Durch Kochen mit Natronlauge wird es in *Isophenylessigsäure*,

---

[1]) Ann. Chem. 296, 361. — [2]) JB. f. 1887, S. 1546. — [3]) Ber. 30, 632. — [4]) JB. f. 1896, S. 1251.

C_7H_7COOH, umgewandelt, welche flache, schwach gelblich gefärbte, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 71° schmelzende Nadeln bildet. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* ist leicht löslich. Das *Silbersalz* ist ein gelblich weifser, sehr lichtempfindlicher, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Das *Isophenylessigsäureamid*, C_8H_9NO, wird durch Eintragen des Säurechlorids in concentrirtes Ammoniakwasser und Umkrystallisiren aus Aether in etwas gelblichen, flachen, bei 129° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Essigäther ziemlich leicht löslichen Nadeln gewonnen. *Isophenylessigsäuremonohydrobromid*, $C_7H_8BrCOOH$, scheidet sich aus einer Lösung von Isophenylessigsäure in etwa 4 Thln. bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig in harten, bei 127° unter Gasentwickelung schmelzenden Krusten ab. Beim Eintragen von Isophenylessigsäure in 8 Thle. bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig entsteht *Isophenylessigsäuredihydrobromid*, $C_7H_9Br_2COOH$, welches, aus Aether umkrystallisirt, bei 164° unter Gasentwickelung schmilzt und beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Gemisch einer öligen und einer krystallisirenden Säure liefert. Die ölige, intensiv schweifsartig riechende Säure ist wahrscheinlich *Hexahydroisophenylessigsäure*. Das *Amid*, $C_8H_{15}NO$, schmilzt unscharf bei 184 bis 186°. Die in Nadeln krystallisirende Säure ist geruchlos, mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 124 bis 126° und giebt bei der Analyse auf die Formel $C_6H_{10}O_2$ gut stimmende Zahlen. *Wt.*

George Gerald Henderson und Matthew Archibald Parker. Die Einwirkung von Bromdiphenylmethan auf Natracetessigester [1]. — Während Bromtriphenylmethan mit Natriumacetessigester unter Bildung eines Disubstitutionsproductes und von freiem Acetessigester reagirt, giebt Bromdiphenylmethan einen monosubstituirten Ester, den *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäureester*, $CH(C_6H_5)_2.CH(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$. Die Reaction erfordert höhere Temperatur und wird in Gegenwart von trockenem Benzol oder Xylol vorgenommen. Der erhaltene Ester bildet glänzende Nadeln, welche bei 85° schmelzen, und destillirt nicht unzersetzt. Durch Verseifung mit verdünnter wässeriger Kalilauge erhält man in kleiner Menge *α-Acetyl-β-diphenylpropionsäure*, $CH(C_6H_5)_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$, in unbeständigen, bei 90° schmelzenden Krystallen. Salze konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande erhalten werden. Wird die Verseifung mit alkoholischem Kali vorgenommen, so entsteht *Diphenyläthylmethylketon*, $CH(C_6H_5)_2.CH_2.CO.CH_3$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp.

[1]) Chem. Soc. J. 71, 676—679.

47,5° krystallisirt und bei 315° unzersetzt destillirt. Das Keton bildet ein bei 86 bis 87° schmelzendes, in kaltem Alkohol schwer lösliches *Oxim* und ein *Semicarbazon*, das auch in kaltem Alkohol wenig löslich ist und aus heifsem in Nadeln krystallisirt, die bei 171° schmelzen. *Ht.*

Victor Meyer und H. Weil[1]) berichteten über eine *Isomere der Triphenylacrylsäure und die Umwandlung dieser in jene.* Sie unterwarfen das früher von G. Heyl und Victor Meyer[2]) als Nebenproduct bei der Darstellung der Triphenylacrylsäure gewonnene *Diphenylindon* und die von A. Dahl[3]) durch Verschmelzen dieses Körpers mit Alkali aus demselben gewonnene *Säure* einer näheren Untersuchung und verfuhren zur Darstellung des Diphenylindons folgendermafsen: 165 g Phenylessigsäure-Methyläther wurden mit 250 g Benzophenonchlorid acht bis zehn Stunden lang über freier Flamme auf 220 bis 230° erhitzt, die fast schwarze, zähflüssige Masse darauf in eine Schale gegossen und sich selbst überlassen. Nach zwei bis drei Tagen krystallisirte das Diphenylindon in schönen, rothen, granatähnlichen Krystallen aus, welche den von G. Heyl und Victor Meyer (l. c.) sowie von Dahl (l. c.) angegebenen Schmelzp. 150 bis 151° zeigten. Die Alkalischmelze des Diphenylindons wird derart vorgenommen, dafs 5 g Diphenylindol in einem kleinen Nickeltiegel drei bis fünf Minuten mit 3 bis 4 Thln. Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen werden, wobei so vorsichtig verfahren werden mufs, dafs keine Verkohlung der Substanz eintritt. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dafs der obenauf schwimmende rothe Körper verschwunden ist und die ursprünglich weifse Schmelze einen Stich ins Violette annimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, angesäuert, die ausfallende Säure in Ammoniumcarbonat gelöst, vom ungelösten Harz abfiltrirt und aus der filtrirten Lösung die Säure wieder ausgefällt. Sie bildet aus Eisessig kochsalzähnliche, farblose, bei 185 bis 186° schmelzende Krystalle, wie auch Dahl (l. c.) angiebt und liefert nach der Methode von E. Fischer einen bei 101 bis 102° schmelzenden Methyläther. Danach ist es unzweifelhaft, dafs die Säure nicht die von Dahl (l. c.) angegebene Zusammensetzung besitzt, sondern dafs sie die Formel $C_{21}H_{16}O_2$ hat und demnach eine Isomere der Triphenylacrylsäure ist und als solche als eine *diphenylirte o-Vinylbenzoësäure*, $C_6H_4[-C(C_6H_5)=CH(C_6H_5), -COOH]$, bezeichnet werden mufs. Die beiden isomeren Säuren, die Triphenylacrylsäure, welche durch Wasser-

[1]) Ber. 30, 1281. — [2]) Ber. 28, 2776. — [3]) JB. f. 1896, S. 1918.

austritt das Indon erzeugt und die diphenylirte o-Vinylbenzoësäure, welche durch Wasseraufnahme aus dem Indon entsteht, lassen sich durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit Chlorzink auf 200° in das Diphenylindon überführen. Sonach läſst sich die Triphenylacrylsäure durch Vermittelung des Indons, in welches sie durch Wasserentziehung übergeführt wird, in die ihr isomere diphenylirte o-Vinylbenzoësäure verwandeln, während dagegen die Rückverwandlung dieser in die Triphenylacrylsäure nicht möglich ist. *Wt.*

Guerbert[1]) stellte *Paraxylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$, von dem Methylparaxylylaceton ausgehend, in folgender Weise dar: Das zuerst von Claus[2]) erhaltene Methylparaxylylaceton wurde durch Behandeln von Paraxylol (100 g) mit Acetylchlorid (75 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (60 g) in der Weise dargestellt, daſs in einem mit Rückfluſskühler versehenen Ballon ein Drittel des zur Verwendung kommenden Aluminiumchlorids mit trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet wurde, nach Erwärmen auf 50° das Gemisch von Paraxylol und Acetylchlorid nach und nach zugegeben, und zum Schlusse der Rest des Aluminiumchlorids zugesetzt wurde. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung wurde das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, das sich abscheidende braune Oel zur Entfernung des unangegriffenen Xylols mit Wasserdämpfen destillirt und schlieſslich nach dem Trocknen über Chlorcalcium fractionirt. Das so erhaltene Methylparaxylylaceton siedet bei 224 bis 225°, es wird nach der Methode von Willgerodt[3]) durch 48stündiges Erhitzen von 5 g Keton mit 5 g Alkohol von 95 Proc., 15 g Ammoniumsulfhydrat und 2 g Schwefel im geschlossenen Rohre auf 200° in das in schönen, farblosen, bei 154° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Paraxylylacetamid*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2CONH_2$, übergeführt, welches mittelst alkoholischer Kalilauge zersetzt wird. Die so gewonnene *Paraxylylessigsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in prismatischen, farblosen, bei 128° schmelzenden Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet sehr leicht zerflieſsliche, lange, feine Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{11}NaO_2 . H_2O$, wird in sehr leicht zerflieſslichen Nädelchen erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 3 H_2O$, fällt aus der wässerigen Lösung in kleinen, platten Tafeln aus. Das *Baryumsalz* bildet kleine, prismatische, wasserfreie Krystalle und ist in Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz. Der

[1]) Compt. rend. 125, 34. — [2]) JB. f. 1886, S. 1647 f. — [3]) JB. f. 1887, S. 1395 f.

Methyläther stellt eine bei 253 bis 254° siedende, farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch. Der *Aethyläther* ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, er siedet bei 261,5°. *Wt.*

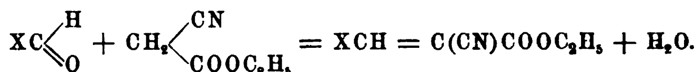
V. Meyer u. W. Molz[1]) haben im Anschlufs an die Arbeiten von Claus[2]), Gattermann[3]) und V. Meyer und Woehler[4]) die schon von Gottschalk[5]) dargestellte *v-Durolcarbonsäure* eingehend untersucht. Nach den Angaben von Jacobsen[6]) wurde Durol durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in ein Gemisch der Sulfosäuren von Prehnitol (v-Durol) und Pseudocumol übergeführt und aus diesem ein Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe erhalten, welche durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Das auf diese Weise völlig rein erhaltene, constant bei 202 bis 204° siedende Prehnitol wurde nach der Gattermannschen Methode vermittelst Harnstoffchlorids und Aluminiumchlorids in das aus Alkohol in weifsen, glänzenden, zu federartigen Büscheln vereinigten, bei 222° schmelzenden, in Aether schwer löslichen Nadeln krystallisirende Amid und dieses durch Lösen in heifser verdünnter Schwefelsäure und Versetzen mit 10 proc. Natriumnitritlösung in die *Prehnitolcarbonsäure (v-Durolcarbonsäure)* übergeführt. So gewonnen, krystallisirt die Säure aus Ligroin in feinen, weifsen, nicht ganz scharf bei 167 bis 168° schmelzenden Nadeln, und die durch Esterification gereinigte Säure in feinen, weifsen, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln. Der in fast quantitativer Ausbeute beim fünfstündigen Kochen der Säure mit 3 proc. methylalkoholischer Salzsäure entstehende *Methyläther* bildet weifse, glänzende, bei 36° schmelzende, in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und Chloroform aufserordentlich leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein weifser, käsiger Niederschlag. Durch Esterificirung lassen sich auch die beiden stellungsisomeren, sehr nahe liegende Schmelzpunkte besitzenden Durolcarbonsäuren gut unterscheiden und trennen, indem die v-Durolcarbonsäure sich glatt, die isomere, nahezu gleichschmelzende Säure sich nicht esterificiren läfst. Von den drei Durolcarbonsäuren schmilzt die Carbonsäure des festen Durols bei 176,5° und ist nicht esterificirbar, die Carbonsäure des Isodurols schmilzt bei 164° und ist ebenfalls nicht esterificirbar, und die Carbonsäure des v-Durols schmilzt bei 168 bis 169° und ist glatt esterificirbar. Die bequemste Methode zur

---

1) Ber. 30, 1277. — 2) J. pr. Chem. [2] 52, 529. — 3) JB. f. 1896, S. 1260. — 4) JB. f. 1896, S. 1260. — 5) JB. f. 1887, S. 712 ff. — 6) JB. f. 1886, S. 598 ff.

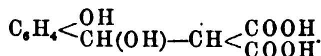
Gewinnung des v-Durols wird wahrscheinlich in der Umlagerung des Pentamethylbenzols mit Schwefelsäure bestehen, wobei nach Jacobsen (l. c.) nur Hexamethylbenzol und die Sulfosäure des v-Durols entstehen, welche letztere durch Spaltung in v-Durol übergeführt wird. *Wt.*

Fr. Riedel. Ueber die Einwirkung von Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc.[1]. — Verfasser prüfte die Gültigkeit der von Carrick (J. pr. Chem. 45, 500) untersuchten Condensationsreaction zwischen Benzaldehyd und Cyanessigester an einigen anderen Aldehyden. Aldehyd und Cyanessigester reagiren folgendermafsen auf einander:



$$XC\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} = XCH = C(CN)COOC_2H_5 + H_2O.$$

Die Reaction geht in derselben Weise vor sich, wenn man die mit Cyanmethyl verbundene Carboxäthylgruppe durch andere Gruppen, z. B. Phenyl, ersetzt. Aliphatische Aldehyde und Ketone reagiren dagegen nicht mit Cyanessigester und Benzylcyanid. Wendet man jedoch statt des Aldehyds Aldehydammoniak an, so gelingt auch hier die Reaction mit Cyanessigester. p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester, $(OH)C_6H_4CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Cyanessigester. Als Condensationsmittel dient Natriummethylat. Der Ester schmilzt bei 162 bis 163° aus Eisessig; leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, durch Wasser wird er wieder ausgefällt. Permanganat wird reducirt. p-Oxyacetyl-α-cyanzimmtsäureester, $OC_2H_3O{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, Schmelzp. 87,5° (aus absolutem Alkohol). Brom wird von p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester addirt unter Bildung eines Körpers, $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$, dessen Constitution nicht festgestellt werden konnte. Durch Verseifung des Esters entsteht eine Säure, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 232°. Dieselbe ist wahrscheinlich Dioxybenzylmalonsäure:

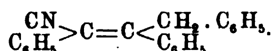


$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ CH(OH){-}CH<\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\end{matrix}.$$

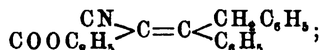
Läfst man o-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester einwirken, so erhält man o-Nitrocyanzimmtsäureester, $NO_2{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CN)COO C_2H_5$, Schmelzp. 96°, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol,

[1]) J. pr. Chem. 54, 533—555.

schwer löslich in heifsem Ligroin, fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Brom wirkt auf diesen Ester nicht ein. Die freie o-Nitrocyanzimmtsäure schmilzt bei 223°. Aus m-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester entsteht m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester, Schmelzp. 127 bis 128°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Gegen Brom ist dieser Ester ebenfalls beständig. Die freie m-Nitro-α-cyanzimmtsäure schmilzt bei 172°. — Ein Gemisch von Methylal und Benzylcyanid giebt beim Einleiten von Salzsäuregas Methylendiphenylacetamid, $CH_2(NHCOCH_2C_6H_5)_2$; Schmelzp. 208°. Ersetzt man das Wasserstoffatom im Aldehyd durch ein anderes Radical, so tritt nur in bestimmten Fällen, nämlich bei Desoxybenzoin und Benzylcyanid, resp. Cyanessigester, Condensation nach dem allgemeinen Schema ein. Condensationsversuche mit Benzil, Benzoin, Hydrobenzoin, Acetophenon, Acetessigester waren erfolglos. Aus Benzylcyanid und Desoxybenzoin entsteht eine Verbindung, $C_{22}H_{17}N$, der die folgende Constitution zukommt:



Diese Substanz hat den Schmelzp. 212°, ist unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, etwas löslicher in Chloroform und heifsem Ligroin, leicht löslich in Eisessig. Aus Cyanessigester und Desoxybenzoin entsteht eine Verbindung folgender Constitution:



diese bildet weifse Krystalle, Schmelp. 163°. Cyanessigester läfst sich nicht mit Acetaldehyd, wohl aber mit Aldehydammoniak condensiren. Das entstehende Product hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}N_2O_3$ und läfst sich aus heifsem Wasser in schönen Krystallen erhalten. Beim Kochen mit Wasser spaltet dasselbe Paraldehyd ab, entwickelt mit Natronlauge Ammoniak, reducirt eine Silbernitratlösung und giebt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre eine Verbindung, $C_6H_9N_2O$. Bei der Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehydammoniak entsteht eine leicht zersetzliche Verbindung $C_4H_9N_2O$ von noch unbekannter Constitution. — Die in analoger Weise gemachten Versuche mit Aldehydammoniak und Cyanessigsäure, Malonsäure, Malonsäureester und Acetessigester ergaben krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen. *Bru.*

Marussia Bakunin[1]) hat ihre[2]) Untersuchungen über die

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 34—48. — [2]) Daselbst 25, I, 137.

stereoisomeren Phenylnitrozimmtsäuren fortgesetzt. Von den gewöhnlichen Phenylnitrozimmtsäuren schmilzt die Orthosäure bei 195°, die Metasäure bei 181° und die Parasäure bei 214°; von den Alloisomeren schmilzt die Orthosäure bei 147°, die Metasäure bei 195° und die Parasäure bei 143°. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Lichtes auf die alloisomeren Säuren ergab sich, dafs die alloisomere Parasäure vom Schmelzp. 195° durch directes Sonnenlicht in die Säure vom Schmelzp. 219° umgewandelt wurde, welche selbst aber keine Umwandlung durch das Sonnenlicht erleidet. Bei der Einwirkung des Lichtes auf die Orthosäure vom Schmelzp. 147° wurde kein Resultat erzielt. Dagegen wurde auch die Metasäure vom Schmelzp. 195° durch das Licht theilweise in die isomere Säure vom Schmelzp. 181° umgewandelt, welche Umwandlung aber durch die Gegenwart von Jod verhindert wurde. Auer'sches Glühlicht erwies sich wirkungslos auf die drei alloisomeren Säuren, und ebenso auch auf die ortho- und paragewöhnliche Säure. Die metagewöhnliche Säure dagegen vom Schmelzp. 181° wird hierdurch theilweise in die isomere vom Schmelzp. 195° umgewandelt. Analoge Versuche mit X-Strahlen sind im Gange. Ebenso wie die Zimmtsäuren und Allozimmtsäuren verhalten sich auch die nitroisomeren Säuren gegen Anilin und p-Toluidin, indem die gewöhnlichen isomeren Säuren sich damit nicht verbinden, die alloisomeren Säuren damit gut charakterisirte Verbindungen liefern. So krystallisirt das *Anilinsalz der Allophenyl-o-nitrozimmtsäure* in gelben, bei 133° schmelzenden Nadeln, das *Anilinsalz der Allophenyl-m-nitrozimmtsäure* in schönen, glänzenden, gelben, bei 161 bis 162° schmelzenden Tafeln, das *Anilinsalz der Allophenyl-p-nitrozimmtsäure* in seideglänzenden, kanariengelben, in Wasser, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht, in Aceton, Essigäther und Methylalkohol und Toluol sehr leicht, in Aether und Petroläther wenig löslichen, bei 167 bis 168° schmelzenden Nädelchen, das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-o-nitrozimmtsäure* in gelben, annähernd bei 105° schmelzenden Nädelchen, das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-m-nitrozimmtsäure* in feinen, gelben, bei 143 bis 144° schmelzenden Blättchen und endlich das *p-Toluidinsalz der Allophenyl-p-nitrozimmtsäure* in seideglänzenden, hellgelben, bei 181 bis 182° schmelzenden Nädelchen. Bezüglich der schon früher (l. c.) beschriebenen Baryumsalze der isomeren Säuren ist noch nachzutragen, dafs das *Baryumsalz* der bei 195° schmelzenden Allometasäure einmal in wenig glänzenden, kanariengelben Nadeln und dann auch in grofsen, durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten wurde. Von den Methyläthern wurde

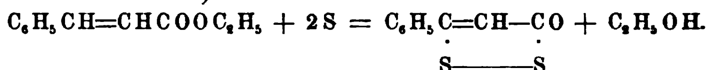
der Schmelzpunkt des *Methyläthers* der Allometasäure vom Schmelzp. 195° bei 113 bis 115° und der Schmelzpunkt des *Methyläthers* der Alloparasäure vom Schmelzp. 143° wurde bei 148 bis 150° gefunden. Bei der Reduction geben die gewöhnlichen Säuren wie auch die alloisomeren Säuren die gleichen Producte. — Dieselbe[1]) untersuchte im Anschlufs hieran auch die beiden *stereoisomeren Phenylzimmtsäuren* und stellte folgende Unterschiede derselben fest: Die *Phenylzimmtsäure* vom Schmelzp. 172° krystallisirt in äufserst feinen, schneeweifsen, seideglänzenden Nadeln, sie verbindet sich nicht mit Anilin. Ihr *Methyläther* ist fest und ihr *Baryumsalz* krystallisirt in glänzenden, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Tafeln. Die bei 136 bis 137° schmelzende *Phenylzimmtsäure* bildet weifse, glasglänzende Nadeln. Sie löst sich leichter in Wasser, wie die andere Säure und verbindet sich mit Anilin zu einem in weifsen, glänzenden, bei 128° schmelzenden Nädelchen krystallisirenden Körper. Ihr *Baryumsalz* wird entweder in glasglänzenden, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln oder in dicken, durchsichtigen, glänzenden, 5 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen erhalten. Ihr Methyläther ist flüssig. Von diesen beiden isomeren Phenylzimmtsäuren wird die Säure mit dem Schmelzp. 136°, weil sie stets sich in geringerer Menge bildet, sich in Wasser leichter löst und die Fähigkeit besitzt, sich mit Anilin zu verbinden, als die *Allophenylzimmtsäure* bezeichnet. *Wt.*

E. Baumann und E. Fromm. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte organische Verbindungen. Disulfid der Thiobenzoylessigsäure[2]). — Verfasser haben in früheren Mittheilungen gezeigt, dafs Stilben und Schwefel Tetraphenylthiophen und ähnlich Styrol mit Schwefel Diphenylthiophen liefert. Auch Zimmtsäure gab beim Erhitzen mit Schwefel unter Kohlendioxydabspaltung Diphenylthiophen[3]). Neuerdings[4]) hat auch Michael die Addition von Schwefel an ungesättigten Verbindungen studirt und unter anderem gefunden, dafs Schwefel und Acetylendicarbonsäureester sich zu Thiophentetracarbonsäureester vereinigen. Verfasser haben daher in Verfolgung ihrer früheren Versuche durch Addition von Schwefel an Zimmtsäureester Diphenylthiophendicarbonsäureester darstellen wollen. Beim Erhitzen der Componenten auf 250 bis 260° spaltet sich aber Alkohol ab und es bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute ein Körper, der als

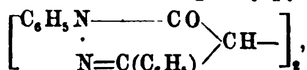
---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 48—55. — [2]) Ber. 30, 110—117. — [3]) Ber. 28, 890. — [4]) Daselbst, S. 1633.

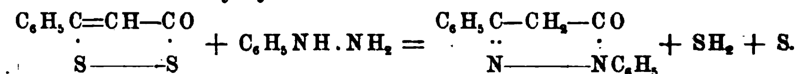
inneres Disulfid einer tautomeren Thiobenzoylthioessigsäure (β-Sulfhydrothiozimmtsäure) zu betrachten ist:



Das Disulfid bildet geruchlose, gelbe Tafeln vom Schmelzp. 117°; durch Destillation mit Kalilauge resultirt Acetophenon, $C_6H_5CO CH_3$, auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich langsam vollständig. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130 bis 180° erhielt man aus dem Disulfid Bis-Diphenylpyrazolon:



das seine Entstehung jedenfalls der Oxydation primär gebildeten Diphenylpyrazolons verdankt; die Bildung des letzteren aus dem Disulfid und Phenylhydrazin aber erklärt sich einfach:



Als Nebenproducte der Einwirkung von Schwefel auf Zimmtsäureester wurden Hydrozimmtsäureester und Diphenylthiophen isolirt. *Schr.*

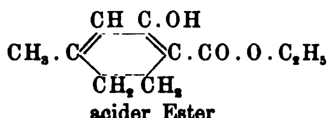
Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Johann Anton Callenbach. Ueber die Hagemann'schen Cyklomethylhexenoncarbonsäureester und ihre Umwandlung in ein Isomeres des Camphers[1]). — Durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester erhielt Hagemann[2]) anstatt des erwarteten Diacetylglutarsäureesters zwei isomere Cyklo-3-methyl-Δ_2-hexenon-4-6-dicarbonsäureester, aus welchen derselbe versuchen wollte, durch Einführung einer Isopropylgruppe und Abspaltung von Kohlensäure ein Isomeres des Camphers und aus diesem Menthol darzustellen. Mit diesen Versuchen wurde, da Hagemann an der Durchführung verhindert war, Verfasser von J. Wislicenus betraut. Das nach Hagemann's Vorschrift erhaltene Estergemisch wurde durch Schütteln der stark abgekühlten Aether-Petrolätherlösung mit 5 proc. Natronlauge getrennt und dabei aus 100 Thln. des Gemisches 49 Thle. acider Ester — Siedep. 146 bis 148° bei 18 mm Druck — und 19 Thle. neutraler Ester — Siedep. 145 bis 147° bei 17 mm Druck — erhalten. Der acide

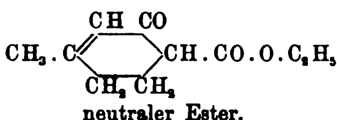
---

[1]) Ber. 30, 639—646. — [2]) JB. f. 1893, S. 734.

Ester wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt, der neutrale Ester bleibt farblos. Durch Behandlung mit Natriumäthylat geht der neutrale Ester in die acide Form über, weshalb den beiden Estern nicht die von Hagemann angenommene Formel zukommen kann. Die beiden Ester sind vielmehr tautomere Verbindungen nach folgenden Formeln:

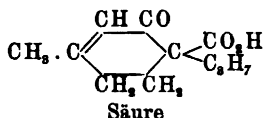


acider Ester

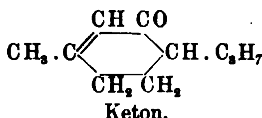


neutraler Ester.

Damit stimmen auch die Molekularrefractionen; es ergab die acide Form den Brechungsexponenten 1,4859, Dichte 1,0816, Molekularrefraction 48,38 (berechnet 48,51), während die neutrale Form den Brechungsexponenten 1,4823, Dichte 1,0817, Molekularrefraction 47,95 (berechnet 47,54) zeigte. Einen weiteren Beweis liefert die Entstehung desselben Isopropylderivates aus beiden Estern. Ester der isopropylsubstituirten Säure aus dem aciden Ester. Eine Lösung von 3,2 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurde nach einander mit 25 g des aciden Esters und 35 g Isopropyljodür versetzt, dann zwei bis drei Stunden gekocht. Das erhaltene ölige Product wurde bei 18 mm Druck rectificirt. Der so dargestellte Cyklo-3-methyl-6-isopropyl-Δ_2-hexenon-6-carbonsäureäthylester siedet unter 18 mm Druck bei 157 bis 158°, das specifische Gewicht ist 1,0646 bei 17°, der Brechungsexponent 1,48382. Beim Verseifen geht der Ester in die entsprechende Säure über, welche aus Aether-Petroläther in wasserhellen, bei 119 bis 120° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und ein beständiges Silbersalz in langen, durchsichtigen Nadeln bildet. Bei der Destillation spaltet die Säure Kohlensäure ab und es geht eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche bei 217 bis 219° siedet, dem Campher isomer ist und ein Oxim in diamantglänzenden, derben, monoklinen Krystallen liefert. Der neutrale Ester liefert die gleichen Isopropylderivate. Nach der Entstehungsweise kommt denselben folgende Formel zu:



Säure



Keton.

Es wird daher das Keton dem Menthon sehr nahe stehen und sich vielleicht in dieses und in Terpene verwandeln lassen. *Kl.*

R. Anschütz[1]) fand bezüglich der *Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride* folgende Gesetzmäfsigkeit: „o-Oxybenzoësäuren, bei denen die zweite o-Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituirt ist, geben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride.“ Die beiden o-ständigen Substituenten schützen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des sich bildenden Phosphoroxychlorids. Von den auf solche Weise dargestellten Phenolcarbonsäurechloriden schmilzt das *3-Methylsalicylsäurechlorid* bei 27 bis 28°, das *3-Chlorsalicylsäurechlorid* bei 62 bis 63°, das *3-Nitrosalicylsäurechlorid* bei 60°, das *3-5-Dichlorsalicylsäurechlorid* bei 79°, das *3-5-Dibromsalicylsäurechlorid* bei 87°, das *3-5-Dijodsalicylsäurechlorid* bei 67 bis 68°, das *3-5-Dinitrosalicylsäurechlorid* bei 69 bis 70°, das *3-Nitro-5-chlorsalicylsäurechlorid* ist flüssig, das *3-Nitro-5-bromsalicylsäurechlorid* schmilzt bei 56,5°, das *5-Nitro-3-bromsalicylsäurechlorid* bei 51°, das *Oxyuvitinsäuredichlorid* bei 67 bis 68°, das *α-Oxy-β-naphtoësäurechlorid* bei 82 bis 84°. Das aus dem 3-5-Dichlorsalicylsäurechlorid durch Behandeln mit 3-5-dichlorsalicylsaurem Silber gewonnene *3-5-Dichlorsalicylsäureanhydrid*, $C_6H_2Cl_2(OH)CO-O-OC(OH)Cl_2H_2C_6$, schmilzt bei 186 bis 187°. Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride wurden beim Behandeln von o-, m-, p-Oxybenzoësäure, α-, β-Kresotinsäure und von 5-Chlorsalicylsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten. Phosphortrichlorid wirkt in gleicher Weise wie auf Salicylsäure[2]), so auch auf o-Methylsalicylsäure ein unter Bildung des bei 36 bis 37° schmelzenden *o-Methylsalicylochlorphosphins*, $(CH_3)C_6H_3[-CO\overline{O, -OP}Cl]$. *Wt.*

Josef Rosenberg. Verfahren zur Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzp. 195°. D. R.-P. Nr. 94284[3]). — Ueberschüssiges Brom wirkt direct auf Salol unter Bildung eines *Tribromsalols* vom Schmelzp. 195° ein. Diese Verbindung hat im Gegensatz zu dem bisher bekannten Tribromsalol die Fähigkeit, Säure- und Alkoholradicale aufzunehmen; sie soll als Heilmittel Verwendung finden. *Se.*

Th. van Waveren[4]) wies darauf hin, dafs die *m-Chlor-*, *-Brom-* und *-Jodsalicylsäure* sich leicht und glatt aus den entsprechenden Zuckersalicylsäuren darstellen lassen, welche beim Kochen mit Salzsäure in Glycose und die Halogensalicylsäure gespalten werden. Zur Gewinnung einer Zuckerchlorsalicylsäure

[1]) Ber. 30, 221. — [2]) Anschütz u. O. W. Emery, JB. f. 1887, S. 1991 ff. — [3]) Patentbl. 18, 750. — [4]) Arch. Pharm. 235, 566.

wurde Chlorsalicinlösung (1:50) mit der nach dieser Gleichung: $3\,C_6H_3Cl(O.C_6H_{11}O_5)CH_2OH.2\,H_2O + 2\,K_2Mn_2O_8 = 3\,C_6H_3Cl(O.C_6H_{11}O_5)COOK + KH_3Mn_4O_{10} + 3\,H_2O$ berechneten Menge Kaliumpermanganat (1 proc. Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und die so erhaltene Zuckerchlorsalicylsäure durch Kochen mit starker Salzsäure glatt in Glucose und in die weiſse, nadelförmige, bei 172° schmelzende Krystalle bildende *m-Chlorsalicylsäure*, $C_6H_3Cl(OH)COOH$, gespalten. Die auf gleiche Weise aus der Zuckerbromsalicylsäure erhaltene *m-Bromsalicylsäure*, $C_6H_3Br(OH)COOH$, stellt weiſse, nadelförmige, bei 165° schmelzende Krystalle dar. Die endlich durch Kochen der Zuckerjodsalicylsäure dargestellte *m-Jodsalicylsäure*, $C_6H_3J(OH)COOH$, krystallisirt in weiſsen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_4JO_3)_2Ba.4\,H_2O$, bildet schwach gelb gefärbte, zu Rosetten vereinigte Krystalle, das *Natriumsalz*, $C_7H_4JO_3Na$, kleine, gelbliche, krystallwasserfreie Blättchen, das *Kaliumsalz*, $C_7H_4JO_3K$, wasserfreie, leicht lösliche Krystalle, das *Silbersalz*, $C_7H_4JO_3Ag$, einen gelblichen Niederschlag. Durch Schmelzen mit Kalilauge von 50 Proc. wird die Jodsalicylsäure in die farblose, bei 199° schmelzende Krystalle bildende Oxysalicylsäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, und diese weiter in Hydrochinon übergeführt und damit erwiesen, daſs die Jodsalicylsäure als Metaverbindung anzusprechen ist. *Wt.*

Das der Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Jodderivaten der Oxybenzoësäuren* beruht auf der Umwandlung der Oxybenzoësäureäther in Jodderivate durch Behandeln derselben mit Jod bezw. auf der Aetherificirung der jodirten Säuren. Zu dem Ende fügt man zu einer alkoholischen Lösung eines Salicylsäureäthers (1 Mol.) eine Lösung von Jod (2 Mol.) in Alkohol unter Zusatz von Quecksilber-, Zink- oder Bleioxyd im Ueberschuſs, fällt aus dem Filtrat das Quecksilber mit Schwefelammonium aus und läſst den dijodirten Ester auskrystallisiren. Oder man läſst zu einer Lösung von Jod (2 Mol.) in Jodkalium eine verdünnte, alkalische Lösung eines Salicylsäureäthers (1 Mol.) hinzuflieſsen und setzt den gebildeten dijodirten Ester durch Säurezusatz in Freiheit. *Wt.*

Nach dem A. Gallinek und E. Courant[2]) in Berlin patentirten Verfahren *zur Darstellung von Dijodsalicylsäureestern* stellt man entweder aus der Salicylsäure zuerst Salicylsäurealkylester dar und jodirt dieselben oder man führt die Salicylsäure erst in

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, 21, Patente; Franz. Pat. Nr. 254704. — [2]) Patentbl. **18**, 732; D. R.-P. Nr. 94097.

die Dijodsalicylsäure und diese in die Ester über. Der so gewonnene *Dijodsalicylsäure-Methyläther* krystallisirt in feinen, glänzenden, bei 110° schmelzenden, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Der *Dijodsalicylsäure-Aethyläther*, welcher in Alkohol und Aether schwerer löslich ist, wie der Methyläther, bildet bei 132° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche, quadratische Täfelchen. Beide Ester, aber besonders der Methyläther, sind ein zuverlässiges Ersatzmittel für Jodoform, stehen demselben bezüglich ihrer Heilwirkung nicht nach, sind ihm aber überlegen, insofern sie völlig geruchlos und nicht giftig sind und keinerlei locale und allgemeine Intoxicationserscheinungen hervorrufen. *Wt.*

Nach dem der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) ertheilten Zusatzpatent für das *Verfahren zur Darstellung von Chloriden substituirter Salicylsäure* läfst sich in derselben Weise, wie die im Hauptpatent genannten Disubstitutionsproducte der Salicylsäure auch die *Dijodsalicylsäure* (1.2.3.5) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid leicht und glatt in das entsprechende Chlorid überführen. Das so gewonnene *Dijodsalicylsäurechlorid* bildet gelbe, bei 97 bis 98° schmelzende Krystallaggregate und dient ebenso, wie die im Hauptpatent genannten Chloride, zur Herstellung von Substanzen für pharmaceutische Zwecke. Gegenüber den in der Patentschrift Nr. 89 596 beschriebenen analogen Körpern ist der Gehalt an Jod in dieser Verbindung hervorzuheben. *Wt.*

Nach dem L. Limpach[2]) in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von Salicylessigsäure* entsteht die *Salicylessigsäure* in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Natriumsalz des o-Oxybenzamids oder dasjenige des o-Oxybenzonitrils mit monochloressigsauren Salzen umsetzt und die Säureamid- oder Nitrilgruppe durch Kochen mit Natronlauge verseift. Die Verbindung besitzt hervorragende antiseptische Eigenschaften. *Wt.*

M. Bialobrzeski u. M. Nencki[3]) erhielten *Acetsalicylsäure*, $C_6H_3(OH)(COCH_3)(COOH)$, durch Eintragen von Eisenchlorid (100 g) in kleinen Portionen in ein Gemisch von Salicylsäure (80 g) und Acetylchlorid, Erhitzen der gebildeten Schmelze auf 100 bis 115°, Uebergiefsen derselben mit kaltem Wasser, Lösen der hierbei zurückbleibenden gelben Masse in siedendem Wasser und Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure. Die hierbei aus-

[1]) Patentbl. 18, 411; D. R.-P. Nr. 92537; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 89596. — [2]) Patentbl. 18, 541; D. R.-P. Nr. 93110. — [3]) Ber. 30, 1776.

fallende, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte, durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat entfärbte *Acetsalicylsäure* bildet bei 210° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln. Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Das *Oxim*, $C_6H_3(OH)(C[=NOH, -CH_3])(COOH)$, durch Erwärmen der Säure (3 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) und Kalihydrat (3 g) in alkoholischer Lösung, Abdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure dargestellt, fällt in weifsen, bei 175° schmelzenden Krystallnadeln aus. Eisenchlorid färbt die Lösung des Oxims violett. Das durch Kochen der Säure (1 Thl.) mit Phenylhydrazin (3 Thle.) in alkoholischer Lösung gewonnene *Hydrazon*, $C_6H_3(OH)(C[=NNHC_6H_5, -CH_3])(COOH)$, krystallisirt in gelben, bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Die Salze der Acetsalicylsäure sind in Wasser leicht löslich und ihre Lösungen werden, wie die der freien Säure, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Das *Natriumsalz*, $C_9H_7O_4Na \cdot 3H_2O$, krystallisirt in weifsen, in Alkohol wenig löslichen Tafeln, das *Kaliumsalz*, $C_9H_7O_4K \cdot {}^1/_2H_2O$, in gelblichen, mikroskopischen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln, das *Ammoniumsalz*, $C_9H_7O_4NH_4 \cdot H_2O$, in langen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_9H_7O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, in röthlich gefärbten, in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol nicht löslichen Krystallen. Die Acetylsalicylsäure enthält die Acetylgruppe wahrscheinlich in p-Stellung zum Hydroxyl. Durch den Eintritt des Acetyls in den Benzolkern schwächt sich die antiseptische Wirkung der Salicylsäure wesentlich ab. In wässerigen, bei der Bruttemperatur gesättigten Lösungen der Säure wird Zucker durch Hefe vergohren, und ebenso hindert eine gesättigte Bouillonlösung der Säure das Wachsthum von Typhusbacillen und Erysipelcoccen nicht. Für den Thierkörper ist die Säure, selbst in gröfseren Dosen, ungiftig und wird, innerlich einverleibt, von den Pflanzenfressern unverändert wieder ausgeschieden. *Wt.*

G. H. Weifs in Berlin. Aminooxycarbanilcarbonsäure und Azofarbstoffe aus derselben. Engl. Pat. Nr. 17207 vom 4. Aug. 1896, D. R.-P. Nr. 94634, Franz. Pat. Nr. 258734[1]). — Nitroamidosalicylsäure vom Schmelzp. 220° wird mittelst der theoretisch nothwendigen Menge Alkali und Wasser gelöst und bei 35° ein Strom Phosgengas durchgeleitet, bis eine gezogene Probe nicht mehr

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 609; Patentbl. **18**, 790; Chemikerzeit. **21**, 566.

diazotirbar ist. Nach dem Ausscheiden mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bildet das Product Nadeln vom Schmelzp. 263°, welche in Wasser und Alkohol, nicht aber in Benzol löslich sind. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus die *Aminooxycarbanilcarbonsäure*, $C_6H_2(NH_2)(CO_2H)NH.CO.O$, in farblosen Nadeln, welche bei 252° schmelzen. Diazotirt und mit den gewöhnlichen Azofarbstoffcomponenten vereinigt, entstehen aus dieser Säure Farbstoffe, welche mit Chrom gebeizte Wolle sehr echt anfärben. *Sd.*

Ch. Walker. Ueber die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf o-Methoxysulfaminbenzoësäure[1]). — Beim Schmelzen von o-Methoxysulfaminbenzoësäure, $C_6H_3(-COOH, -OCH_3, -SO_2NH_2)$, mit Kaliumhydroxyd entsteht nicht die correspondirende Dihydroxybenzoësäure, sondern es bildet sich dabei die *Orthoxysulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, -OH, -SO_2NH_2)$, welche aus Wasser in weifsen, unter Zersetzung bei 231° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-COO, -OH, -SO_2NH_2)]_2Ba.4H_2O$, wird in Aggregaten feiner, weifser Nadeln erhalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-COO, -OH, -SO_2NH_2)]_2Ca.6H_2O$, bildet lange, faserige Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3(COONa, -OH, -SO_2NH_2).1^1/_2H_2O$, krystallisirt in kurzen, weifsen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(COOAg, -OH, -SO_2NH_2)$, fällt aus der wässerigen Lösung in Nadeln aus und zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. Beim dreistündigen Erhitzen von o-Methoxysulfaminbenzoësäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° wurde als Product Salicylsäure erhalten. *Wt.*

A. Einhorn u. R. Heinz. Orthoform, ein Localanästheticum für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre etc.[2]). — Wider Erwarten zeigen aromatische Amidooxybenzoësäureester sämmtlich anästhesirende Wirkung und zwar bessere, als ihre Benzoylverbindungen. Von den untersuchten 37 Verbindungen erwies sich der p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester, Nadeln vom Schmelzp. 120°, am geeignetsten für die praktische Therapie. Unter dem Namen *Orthoform* in den Handel gebracht, stellt dieses Localanästheticum ein voluminöses geruch- und geschmackloses Pulver dar, das wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nur sehr

---

1) Amer. Chem. J. 19, 578—580. — 2) Münch. med. Wochenschr. 44, 931—934; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 671—673.

langsam resorbirt und weggeschafft werden kann. Orthoform reizt die zu behandelnden Stellen nicht und hat sich bereits in vielen Fällen bei Operationen etc. bewährt. *Rh.*

K. Auwers[1]) wies in einer Notiz über einige *Derivate der p-Oxybenzoësäure und Anissäure* darauf hin, dafs die von ihm aus der von Roehrig und ihm[2]) dargestellten m-Amido-p-oxybenzoësäure durch Ersatz der Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren[3]) durch Chlor als schweres, weifses Pulver erhaltene *m-Chlor-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3Cl(OH)COOH$, den Schmelzp. 165 bis 166° zeigt. Der durch Digestion der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellte *Methyläther*, $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$, krystallisirt aus Ligroin in derben, flachen, bei 106 bis 107° schmelzenden, mit Ausnahme von Ligroin und Wasser in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln. Die ebenfalls aus der m-Amido-p-oxybenzoësäure durch Diazotirung und Digestion mit Jodkalium auf dem Wasserbade gewonnene *m-Jod-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_3J(OH)COOH$, bildet flache, glänzende, in Alkohol und Aether leicht, in Eisessig und heifsem Wasser mäfsig, in Benzol und Chloroform wenig, in Ligroin fast nicht lösliche, bei 173,5 bis 174,5° schmelzende Nadeln. Der *Methyläther*, $C_6H_3J(OH)COOCH_3$, wird aus Ligroin in glänzenden, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Zur Darstellung von *m-Amidoanissäure*, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)COOH$, wurde Anissäure durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in die bei 188 bis 189° schmelzende m-Nitroanissäure übergeführt, diese in den Methyläther vom Schmelzp. 109 bis 110° umgewandelt und derselbe in alkoholisch wässeriger Lösung mit Aluminiumamalgam zu *m-Amidoanissäure-Methyläther*, $C_9H_{11}NO_3$, reducirt, welcher aus heifsem Ligroin in farblosen, bei 85 bis 86° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure wurde die *m-Amidoanissäure* nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in concentrisch verwachsenen, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Balbiano[4]) constant bei 204° schmelzenden Nädelchen erhalten. Der aus dem m-Amidoanissäure-Methyläther durch Ersatz der Amidogruppe nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durch Chlor gewonnene *m-Chloranissäure-Methyläther*, $C_9H_9ClO_3$, wird in Blättchen oder Nadeln krystallisirt erhalten, welche bei 94,5 bis 95,5° schmelzen und in

[1]) Ber. 30, 1473—1478. — [2]) Ber. 30, 988. — [3]) JB. f. 1884, S. 467 f. — [4]) JB. f. 1884, S. 1213.

Alkohol und Ligroin mäfsig, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die hierbei als Nebenproduct durch theilweise Verseifung des Esters entstehende *m-Chloranissäure* zeigt den Schmelzp. 213°, während Schall und Dralle[1]) für ihre durch Oxydation von Chlor-p-kresol-Methyläther erhaltene Säure den Schmelzp. 214 bis 215° angeben. *Wt.*

Das der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[2]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von substituirten Orthotoluylsäuren* beruht darauf, dafs beim Verschmelzen der von der Naphtalin-m-disulfosäure sich ableitenden Trisulfosäuren, welche die dritte Sulfogruppe in dem noch nicht substituirten Benzolring enthalten, mit Alkalien je nach der Stellung der dritten Sulfogruppe *o-* bezw. *p-Oxy-o-toluylsäure* oder m-Kresol entsteht. Ebenso wie diese Naphtalintrisulfosäuren verhalten sich auch die von ihnen durch Ersatz einer oder zweier Sulfogruppen durch die Hydroxyl- oder Amidogruppe sich ableitenden Verbindungen. Auf diese Weise wurde die *o-Oxy-o-toluylsäure* aus der Naphtalin-α_1-β_2-α_3-trisulfosäure, aus der β_1-Naphtylamin-α_2-α_4-disulfosäure, aus der α_1-Amido-α_3-β_1-disulfosäure und aus der Amidonaphtolsäure des D. R.-P. Nr. 73276, ferner die *p-Oxy-o-toluylsäure* aus der Naphtalin-α_1-β_2-β_4-trisulfosäure, aus der α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfosäure und aus der α_1-Naphtol-β_2-β_4-sulfosäure bezw. Amidonaphtolsulfosäure *B* dargestellt. *Wt.*

L. Bouveault[3]) hat die früher von ihm beschriebene *Darstellungsweise*[4]) *der Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe* dahin abgeändert, dafs er molekulare Mengen von dem Kohlenwasserstoff und Aethyloxalylchlorid mit dem gleichen Gewicht Nitrobenzol versetzt, die Hälfte des zur Verwendung kommenden Aluminiumchlorids zugiebt, das Gemisch mit Schwefelkohlenstoff überschichtet und nun in das Gemisch nach und nach 1 Mol. Aluminiumchlorid einträgt. Nach beendeter Reaction wird mit Wasser zersetzt, die Schwefelkohlenstofflösung mit angesäuertem Wasser und dann mit Soda gewaschen, der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das bei der Verseifung des so erhaltenen Glyoxalsäureäthers entstehende Alkalisalz wird mit Salzsäure zersetzt, die Säure mit Aether extrahirt und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure aus trockenem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, worin die Glyoxylsäuren in der Hitze sehr leicht, in der Kälte nur sehr

---

[1]) JB. f. 1884, S. 997. — [2]) Patentbl. 18, 205; D. R.-P. Nr. 91201. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 363—366. — [4]) JB. f. 1896, S. 1228.

wenig löslich sind. Die aromatischen Glyoxylsäuren sind starke Säuren, sie lassen sich nicht durch Essigsäure in ihren Verbindungen ersetzen. Durch Anwendung von Amyloxalylchlorid an Stelle von Aethyloxalylchlorid wurden auch der Anisolglyoxylsäure-Amyläther und der Veratrolglyoxylsäure-Amyläther erhalten. Dagegen gelang die Darstellung des Phenylglyoxylsäure-Amyläthers nicht. Während der Phenylglyoxylsäure-Aethyläther beständig ist, zersetzt sich der Phenylglyoxylsäure-Amyläther, und auch der sich vom p-Cymol des Camphers ableitende Cymylglyoxylsäure-Aethyläther zersetzt sich zum Theil. In Folge einer anderen Zersetzung der Glyoxylsäureäther findet man in den Mutterlaugen der Glyoxylsäuren häufig noch die correspondirenden Carbonsäuren. Unter dem Einflufs der Hitze zersetzen sich die Glyoxylsäuren bekanntlich nach den beiden Gleichungen: I. $RCOCOOH = RCOH + CO_2$ und II. $RCOCOOH = RCOOH + CO$. Vermittelst des Anilins und Hydrazins gelang es, die Zersetzung der Glyoxylsäuren nur im ersteren Sinne sich vollziehen zu lassen, wobei die Aldehyde in guter Ausbeute erhalten wurden. Werden die Glyoxylsäuren dagegen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung bis zur Beendigung der Gasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so erhält man die correspondirenden Säuren in völlig reinem Zustande. Auf diese Weise wurden aus der m-Xylylglyoxylsäure und der Pseudocumylglyoxylsäure die m-Xylylcarbonsäure vom Schmelzp. 125° und die Durylsäure vom Schmelzp. 149° gewonnen. Die Chloride der Glyoxylsäuren darzustellen, gelang nicht. — Hieran anschliefsend hat L. Bouveault[1]) die von ihm durch Condensation von Aethyloxalylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der oben angegebenen Methode dargestellten *aromatischen Glyoxylsäuren* näher beschrieben. Die durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Benzol entstehende Phenylglyoxylsäure wurde durch Behandeln mit Hydrazinsulfat ($^1/_2$ Mol.) in alkalischer Lösung in die *Hydrazonphenylglyoxylsäure*, $C_6H_5-C(COOH)=N-N=C(COOH)-C_6H_5 . H_2O$, übergeführt, welche in kleinen, gelben, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in heifsem Wasser wenig, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen auf 150 bis 180° unter Kohlensäureentwickelung in das bei 93° schmelzende Hydrazon des Benzylaldehyds übergeht. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Toluol entstehende *p-Kresylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_3$, siedet unter 10 mm

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 366—372.

Druck bei 148 bis 149°. Die durch Verseifung desselben gewonnene *p-Kresylglyoxylsäure* siedet ohne Zersetzung unter 10 mm Druck bei 164° und bildet farblose, schöne, bei 97° schmelzende Krystalle. Mit Hülfe von Anilin wird sie unter Kohlensäureabspaltung vollständig in den Aldehyd übergeführt. Das *Hydrazon* desselben, $(CH_3C_6H_4CH{=}N)_2$, krystallisirt in schönen, gelben, bei 154° schmelzenden Nadeln und zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in das schöne, farblose, bei 179° schmelzende Tafeln bildende *Di-p-kresyläthylen* und Stickstoff. Das *Hydrazon der p-Kresylglyoxylsäure* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 280°. Der durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf m-Xylol gewonnene *m-Xylylglyoxylsäure-Aethyläther* stellt eine farblose, ölige, unter 10 mm Druck ungefähr bei 175° siedende Flüssigkeit dar, welche beim Abkühlen zu schönen, hellgelben, bei 50° schmelzenden Nadeln erstarrt. Die correspondirende *m-Xylylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, wird in schönen, farblosen, bei 75° schmelzenden Tafeln erhalten und durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° in die m-Xylol-p-carbonsäure vom Schmelzp. 125° übergeführt. Durch Hydrazinhydrat wird sie in eine Hydrazonsäure umgewandelt, welche bei der Zersetzung das bei 154° schmelzende Hydrazon des correspondirenden Aldehyds liefert. Durch Anilin wird die m-Xylylglyoxylsäure in das ein dickes, farbloses, unter 10 mm Druck ungefähr bei 190° siedendes Oel darstellende *Phenylimid*, $C_6H_3(CH_3)_2{-}CH{=}NC_6H_5$, übergeführt, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den *m-Xylylcarbonsäurealdehyd*, $C_9H_{10}O$, übergeht, der eine farblose, unter 10 mm Druck bei 99° siedende Flüssigkeit bildet. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol entstehende *Pseudocumylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{16}O_3$, ist eine farblose, unter 10 mm Druck bei 175 bis 176° (corr.) siedende Flüssigkeit. Die correspondirende *Pseudocumylglyoxylsäure* krystallisirt in feinen, farblosen, bei 76° schmelzenden Nadeln und wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° quantitativ in die Durylsäure vom Schmelzp. 150° übergeführt. Mit Anilin giebt die Pseudocumylglyoxylsäure ein *Phenylimid*, $C_{10}H_{12}NC_6H_5$, welches unter 10 mm Druck bei 206° (corr.) siedet, bei 62° schmilzt, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sehr leicht, in Methylalkohol weniger leicht löslich ist und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den unter 10 mm Druck bei 121° (corr.) siedenden, bei 43,5° schmelzenden *Durylaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$, übergeht, der mit Hydrazinhydrat ein bei 181° (corr.) schmel-

zendes *Hydrazon*, $(C_{10}H_{12}N)_2$, liefert. Bei der Einwirkung endlich von Aethyloxalylchlorid auf Mesitylen erhält man *Mesitylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{16}O_3$, als farbloses, unter 10 mm Druck bei 164 bis 165° (corr.) siedendes Oel. Die daraus gewonnene *Mesitylglyoxylsäure* schmilzt bei 117 bis 118° und giebt mit Hydrazinhydrat eine *Hydrazonsäure*, $(C_{11}H_{12}NO_2)_2 . {}^1/_2 H_2O$, welche feine, nadelförmige, in Aether, Benzol und Chloroform fast nicht, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser leicht lösliche Krystalle bildet, bei 200° schmilzt und dabei unter Wasser- und Kohlensäureverlust in das Hydrazon des Isodurylaldehyds übergeht. Durch Anilin wird die Mesitylglyoxylsäure in das *Phenylimid*, $C_6H_2(CH_3)_3CH{=}NC_6H_5$, umgewandelt, welches unter 10 mm Druck bei 202° (corr.) siedet, gelbe, bei 48 bis 49° schmelzende Krystalle bildet und leicht in den *Isodurylaldehyd* umgewandelt wird. Derselbe siedet unter 10 mm Druck bei 115° (corr.), krystallisirt in prachtvollen, farblosen, durchsichtigen, bei 14° schmelzenden Nadeln und verbindet sich mit Hydrazinhydrat zu dem *Hydrazon*, $(C_{10}H_{12}N)_2$, welches aus siedendem Benzol in schönen, goldgelben, bei 171° (corr.) schmelzenden Tafeln erhalten wird.

Wt.

E. Bouveault[1]) berichtete über die *Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol und Mesitylen.* Er erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[2]) *Pseudocumylglyoxylsäureäther* als hellgelbe, unter 10 mm Druck bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Die aus dem Ester erhaltene *Pseudocumylglyoxylsäure* bildet farblose, bei 76° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° verwandelt sie sich unter Kohlensäureentwickelung in Durylsäure; beim Erhitzen mit Anilin giebt sie ein unter 10 mm Druck bei 206° siedendes, hellgelbe, bei 62° schmelzende Krystalle bildendes *Phenylimid.* Dasselbe geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in den correspondirenden *Aldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_3COH$, über, welcher unter 10 mm Druck bei 121° siedet, in schönen, farblosen, sehr harten, bei 43,5° schmelzenden Krystallen krystallisirt und mit Hydrazin ein bei 181° (corr.) schmelzendes, in siedendem Ligroin ziemlich, in Benzol sehr leicht lösliches *Hydrazon*, $[C_6H_2(CH_3)_3CH{=}N]_2$, liefert. Der in analoger Weise dargestellte *Mesitylglyoxylsäureäther* bildet ein hellgelbes, unter 11 mm Druck bei 164 bis 165° siedendes Oel. Die daraus gewonnene *Mesitylglyoxyl-*

---

[1]) Compt. rend. **124**, 156. — [2]) JB. f. 1896, S. 1228, 1289, 1370.

säure schmilzt bei 117 bis 118° und liefert beim Erhitzen mit einer Hydrazinhydratlösung auf 100° die *Hydrazonsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3-C(COOH)=N-N=C(COOH)-C_6H_2(CH_3)_3 . H_2O$, welche bei 200° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und dabei in das Hydrazon des correspondirenden Aldehyds übergeht. Das durch Einwirkung von Anilin auf die Mesitylglyoxylsäure gewonnene *Phenylimid* siedet unter 10 mm Druck bei 202° und bildet hellgelbe, bei 48 bis 49° schmelzende Krystalle. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in den schon von Feith[1]) beschriebenen, correspondirenden *Aldehyd*, welcher unter 10 mm Druck bei 117° siedet und prächtige, durchsichtige, bei 14° schmelzende Krystalle darstellt. Das aus demselben dargestellte *Hydrazon* bildet schöne, gelbe, bei 171° (corr.) schmelzende, in Benzol ziemlich leicht, in Aether fast nicht lösliche Krystalle. Schliefslich fand Verfasser noch, dafs das Acetylmesitylen nicht mehr mit Hydrazinhydrat reagirt. *Wt.*

L. Bouveault[2]) untersuchte die *Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe* und erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf p-Xylol *p-Xylylglyoxylsäure-Aethyläther* als farblose, unter 10 mm Druck bei 155 bis 156° siedende Flüssigkeit. Der Ester liefert bei der Verseifung die schon von ihm[3]) beschriebene *p-Xylylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, welche bei 75° schmilzt und beim Erhitzen ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf 100° in p-Xylylcarbonsäure übergeht. Beim Erhitzen mit Anilin verwandelt die p-Xylylglyoxylsäure sich in das *Phenylimid des 2-5-Dimethylbenzylaldehyds*, $C_6H_3(CH_3)_2CH=NC_6H_5$, welches bei 44° schmilzt, unter 10 mm Druck bei 197° siedet, sich in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löst und durch Kochen mit Schwefelsäure in den correspondirenden, eine farblose, nach Bittermandeln riechende, unter 10 mm Druck bei 100° siedende Flüssigkeit darstellenden *Aldehyd*, $C_9H_{10}O$, übergeführt wird. Mit Hydrazin verbindet sie sich zu einem in prächtigen, gelben, bei 124° schmelzenden, in Alkohol wenig löslichen Nadeln krystallisirenden *Hydrazon*, $[C_6H_3(CH_3)_2CH=N]_2=N$. Die Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf p-Cymol geht nicht so glatt vor sich. Es bildet sich hier *Aethylcymol*, $C_{12}H_{18}$, als farblose, unter 10 mm Druck bei 92°, unter gewöhnlichem Druck bei 205° siedende Flüssigkeit, und mit Cymylcarbonsäure-Aethyläther verunreinigter *Cymylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_{14}H_{18}O_3$, welcher unter

---

[1]) JB. f. 1891, S. 1887 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 940. — [3]) Siehe diesen JB., S. 2026 ff.; Bull. soc. chim. [3] 17, 363.

10 mm Druck bei 180° siedet. Die bei der Verseifung des Esters entstehende *Cymylglyoxylsäure* läfst sich mittelst Essigsäure leicht von der sie verunreinigenden Cymolcarbonsäure trennen, welche von der Essigsäure gefällt wird, während die Cymylglyoxylsäure in Lösung bleibt. Dieselbe scheint ein Gemisch zweier Isomerer zu sein, da sie sich bei der trockenen Destillation in ein Gemisch von Aldehyd und einer flüssigen Cymylcarbonsäure, und aufserdem noch in das eine schwach gelbliche, unter 10 mm Druck bei 220° siedende Flüssigkeit darstellende *Cymophenon*, $C_{10}H_{13}COC_{10}H_{13}$, spaltet. Der Aldehyd giebt mit Anilin ein öliges, unter 10 mm Druck bei 210° siedendes Phenylimid, aus dem der *Aldehyd*, $C_{11}H_{14}O$, als farbloses, unter 10 mm Druck bei 120° siedendes Oel gewonnen wird. Dieser Aldehyd ist sicher ein Gemisch zweier Isomerer, denn beim Behandeln mit Hydrazinhydrat liefert er nur eine geringe Menge eines bei 133° schmelzenden Hydrazons und beim Behandeln mit concentrirter, heifser Kalilauge den correspondirenden, unter 10 mm Druck bei 128° siedenden Alkohol und eine Säure, welche sich bei fractionirter Destillation in einen bei 170° und einen bei 220 bis 225° siedenden Antheil trennen läfst. Die aus der bei 170° siedenden Fraction sich abscheidenden Krystalle erwiesen sich als identisch mit der von Claus[1]) erhaltenen, bei 69° schmelzenden Cymylcarbonsäure. — Im Weiteren berichtete L. Bouveault[2]) über die *Glyoxylsäuren und Aldehydderivate der Phenoläther*. Er erhielt bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *Anisolglyoxylsäure-Aethyläther (Anisoylcarbonsäure-Aethyläther)*, $C_{11}H_{12}O_4$, als hellgelbe, unter 20 mm Druck bei 183° siedende Flüssigkeit. Derselbe ist ein Gemisch zweier Isomerer, indem er bei der Verseifung m-Anisolglyoxylsäure und daneben *p-Methoxyphenylglyoxylsäure (p-Anisoylcarbonsäure)*, $C_9H_8O_4$, liefert, welche letztere in schönen, krystallwasserhaltigen, in siedendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslichen Nadeln krystallisirt und im wasserfreien Zustande bei 93° schmilzt. Das aus der m-Anisolglyoxylsäure gewonnene *Hydrazon* des Anisaldehyds bildet schöne, gelbe, in Alkohol fast nicht, in Benzol schwer lösliche, bei 166 bis 167° schmelzende Tafeln. Das aus der p-Methoxyphenylglyoxylsäure gewonnene *Hydrazon* des m-Methoxybenzylaldehyds stellt schöne, gelbe, bei 141° schmelzende Krystalle dar. Unter den Zersetzungsproducten dieser Hydrazone wurde Di-p-

---

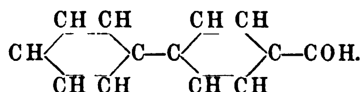
[1]) JB. f. 1891, S. 1478 ff.; f. 1890, S. 1318 ff. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 943.

methoxystilben nachgewiesen. Der bei der Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Veratrol entstehende *Veratrolglyoxylsäure-Aethyläther (Veratroylcarbonsäure-Aethyläther)* siedet unter 10 mm Druck bei 205° und stellt eine farblose, ziemlich zähe Flüssigkeit dar. Der durch Einwirkung von Amyloxalylchlorid auf Veratrol gewonnene *Veratroylcarbonsäure-Amyläther* siedet unter 10 mm Druck bei 220 bis 225°. Beide Ester geben bei der Verseifung die kleine, weifse, bei 135 bis 136° schmelzende Krystalle darstellende *Veratroylcarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$. Das durch Behandeln der Säure mit Anilin entstehende *Phenylimid* ist ein sehr zähes, gelbliches, unter 10 mm Druck bei 235° siedendes Oel und wird durch Schwefelsäure in *Veratrinaldehyd (Methylvanillin)* übergeführt, welcher unter 10 mm Druck bei 154 bis 155° siedet und bei 43° schmilzt. Das *Hydrazon der Veratroylcarbonsäure* krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt unter Zersetzung bei 184° und liefert bei der Zersetzung das gelbe, bei 190° schmelzende Krystalle bildende *Hydrazon des Veratrinaldehyds*. Der *Dimethylresorcinglyoxylsäure-Aethyläther*, durch Behandeln von Dimethylresorcin mit Aethyloxalylchlorid dargestellt, wird zu *Dimethylresorcinglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, verseift, welche aus Wasser und Alkohol in kleinen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 65 bis 70° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Im wasserfreien Zustande schmilzt die Säure bei 108°. Durch Anilin wird sie in das correspondirende, ein dickes, gelbes, unter 10 mm Druck bei 215° siedendes Oel darstellende *Phenylimid*, $C_6H_3(OCH_3)_2CH{=}NC_6H_5$, übergeführt, aus welchem sich der *Dimethylresorcylaldehyd* leicht erhalten läfst, welcher unter 10 mm Druck bei 165° siedet und in schönen, farblosen, bei 68° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der bei der Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Dimethylhydrochinon entstehende Glyoxylsäureäther und ebenso die demselben correspondirende Säure konnten nicht isolirt werden. Die Säure wurde gleich in das Phenylimid und dieses in den *p-Dimethoxybenzylaldehyd* übergeführt, welcher unter 10 mm Druck bei 146° ohne Zersetzung destillirt und schöne, farblose, bei 51° schmelzende Nadeln bildet. — Schliefslich stellte L. Bouveault[1]) noch *Phenolglyoxylsäuren* dar. Er erhielt durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pikrylphenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *Pikryl-p-oxyphenylglyoxylsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3{-}O{-}C_6H_4COCOOC_2H_5$, und durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali *p-Oxyphenylglyoxylsäure*, welche sich bei der Destillation in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 947.

p-Oxybenzoësäure und p-Oxybenzaldehyd spaltet. Mit o- und p-Nitrophenolguajacol und Methylendiguajacol reagirte Aethyloxalylchlorid nicht. Dagegen wurde durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Pikrylguajacol eine der Vanilloylcarbonsäure isomere, in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche *Säure*, $C_9H_8O_3$, erhalten. *Wt.*

L. Rousset. Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le diphényle en présence du chlorure d'aluminium[1]). — Bei allmählicher Einwirkung von *Aethyloxalylchlorür* (1 Mol.) auf eine Lösung von Diphenyl (1 Mol.) und Chloraluminium (133 g) in Schwefelkohlenstoff entsteht unter Entwickelung der theoretischen Menge Chlorwasserstoff *Diphenylglyoxylsäureäthyläther*, C_6H_5-C_6H_4-CO-$COOC_2H_5$, der unter 9 mm Druck gegen 232° siedet und aus niedrig siedendem Ligroin in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 39° krystallisirt. Durch wässerige Natronlauge wird dieser Aether zu *Diphenylglyoxylsäure* verseift, welche sich aus Benzol umkrystallisiren läfst und gegen 170° unter Zersetzung schmilzt. Wird diese Säure mit Anilin gekocht und das entstandene Phenylimid durch Erhitzen mit 25 proc. Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich *p-Phenylbenzoësäurealdehyd*, C_6H_5–C_6H_4–COH, der unter 11 mm Druck bei 184° siedet und aus niedrig siedendem Ligroin in kleinen, weifsen, sehr harten Nadeln vom Schmelzp. 57° krystallisirt. Das *Hydrazon* dieses Aldehyds, gelbe, glänzende Blättchen, schmilzt gegen 245°. Mit heifser, alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt, liefert der Aldehyd *p-Phenylbenzoësäure*. Seine Constitution entspricht daher der Formel:



Se.

P. Gucci[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über die *Spaltung der Phtalide durch kaustische Alkalien* fortgesetzt und gefunden, dafs das von ihm nach dem Vorgang von Kothe[4]) dargestellte und als gelbliches, unter einem Druck von 210 mm bei 209 bis 216° siedendes Oel erhaltene *Diäthylphtalid* sich ganz analog dem früher (l. c.) von ihm untersuchten Dimethylphtalid verhält, indem es beim Erhitzen mit Aetznatron auf 150° in Diäthylketon und benzoësaures Natrium gespalten wird, wobei nur ein geringer Theil zu Phtalsäure oxydirt wird. Wendet man an Stelle des

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 809—811. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **6**, I, 295. — [3]) JB. f. 1896, S. 1354. — [4]) JB. f. 1888, S. 1969 ff.

Aetznatrons Aetzkali an, so erfolgt die Oxydation zu Phtalsäure in stärkerem Maſse. *Wt.*

A. Reiſsert[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Einwirkung von Oxaläther und Natriumäthylat auf Nitrotoluole und die Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren*, worin er feststellte, daſs bei der Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther auf die drei Nitrotoluole, das Nitro-p-xylol, auf den o-Toluylsäure-Aethyläther, das o-Chlortoluo lund den p-Toluolsulfosäure-Aethyläther, die Condensation nur bei denjenigen Toluolen eintritt, welche eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe enthalten, daſs also von den hier geprüften Verbindungen nur das o- und p-Nitrotoluol, sowie das Nitro-p-xylol mit dem Oxaläther in Reaction treten. Er erhielt *o-Nitrophenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)C_6H_4CH_2COCOOH$, durch Eintragen eines Gemisches von Oxalsäurediäthyläther (146 g) und o-Nitrotoluol (137 g) in eine Lösung von Natrium (46 g) in absoluten Alkohol (920 g), dreitägiges Erwärmen des Gemisches auf 35 bis 40°, Versetzen des Reactionsproductes unter Vermeidung von Erwärmung mit 20proc. Salzsäure (187,5 g), Verdunsten des Alkohols und Extrahiren mit Aether. Die auſser der entstandenen Nitrophenylbrenztraubensäure noch unverändertes Nitrotoluol enthaltende Lösung wird zur Trennung der beiden Producte mit 5proc. Natronlauge durchgeschüttelt, die alkalische Lösung mit Salzsäure zersetzt, die so gewonnene *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* aus Benzol umkrystallisirt und so in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden, weichen, voluminösen, nicht ganz scharf bei 121° schmelzenden, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Ligroin sehr schwer löslichen Nadeln erhalten. Ihre Salze sind wenig charakteristisch und leicht zersetzlich. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief braunroth gefärbt. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid tief smaragdgrün gefärbt. Das beim Versetzen der wässerigen Lösung der Säure (2,1 g) mit einer eben solchen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat (1,5 g) entstehende *Phenylhydrazon*, $(NO_2)C_6H_4CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, bildet harte, gelbe, prismatische, unter Zersetzung bei 148 bis 149° schmelzende, in ätzenden und kohlensauren Alkalien lösliche Krystalle. Durch Behandeln einer Lösung der Säure (5 g) in 33proc. Natronlauge (15 g) und Wasser (250 g) mit Wasserdampf wird die Säure in das weiche, lange, bei 210 bis 211° schmelzende Nadeln darstellende *Isatinphenyl-*

[1]) Ber. 30, 1030.

hydrazon und in das derbe, harte, weiſse, glänzende, flache, bei 122° schmelzende Prismen bildende *o-Dinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, gespalten. Beim Versetzen der Lösung der Säure (1 Mol.) in der zehnfachen Menge siedenden Wassers mit Natriumnitrit (2 Mol.) in wässeriger Lösung und darauf mit 10proc. Salzsäure (2 Mol.) erhält man *o-Nitrobenzonitril*, $NO_2C_6H_4CN$, in schönen, weichen, fast farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Hierbei wurde noch beobachtet, daſs das o-Nitrobenzonitril, mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol behandelt, eine von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheidende Blaufärbung giebt. Setzt man dagegen zu einer siedenden Lösung der o-Nitrophenylbrenztraubensäure (1 Mol.) in Wasser Natronlauge (1 Mol.) und Natriumnitrit ($1^1/_2$ Mol.), läſst langsam Essigsäure zutropfen, kocht das hier entstehende Product mit essigsaurem Phenylhydrazin und krystallisirt die nun erhaltene Verbindung aus absolutem Alkohol, worin das Phenylhydrazon der o-Nitrophenylbrenztraubensäure gelöst bleibt, um, so erhält man *Anhydro-β-oximido-o-nitrobenzoyloxalsäure-α-phenylhydrazon*, $C_{30}H_{22}N_8O_9$, in langen, dünnen, tiefgelben, bei 157° schmelzenden Nadeln. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die o-Nitrophenylbrenztraubensäure in die in langen, flachen, bei 137 bis 138° schmelzenden Nadeln krystallisirende *o-Nitrophenylessigsäure*, $C_8H_7NO_4$. Bei der Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung erhält man als Producte o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoësäure. Bei der Anwendung von Chromsäuregemisch erhält man ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrophenylessigsäure, bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nur o-Nitrophenylessigsäure, bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung *o-Nitrobenzylidenbromid*, $(NO_2)C_6H_4CHBr_2$, in prächtigen, derben, weiſsen, bei 46° schmelzenden, in siedendem absolutem Alkohol sehr leicht löslichen Prismen, und endlich bei der Oxydation mit Chlorkalk neben einem mit Wasserdämpfen flüchtigen, die Epidermis und die Schleimhäute äuſserst heftig reizenden, chlorhaltigen Oele eine in schönen, langen, dünnen, schwach gelblichen, glänzenden, bei 160° schmelzenden, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_6$, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Bei der Reduction der o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Eisessig und Zinkstaub wird die *α-Indolcarbonsäure*, $C_9H_7NO_2$, vom Schmelzp. 203 bis 204° erhalten, dagegen wird, wenn man Natriumamalgam

als Reductionsmittel anwendet, die vom Verfasser [1]) früher beschriebene *N-Oxyindolcarbonsäure* vom Schmelzp. 159,5° gewonnen, welche beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Indigo liefert. — Die ganz analog der o-Verbindung durch Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf p-Nitrotoluol erhaltene *p-Nitrophenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)C_6H_4CH_2COCOOH.C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. Krystallessigsäure in orangegelben, harten, kleinen, in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Wasser schwer, in Benzol und Chloroform sehr schwer, in Ligroin fast nicht löslichen Krystallen, welche nach dem Verlust der Krystallessigsäure bei 100° nach vorherigem Sintern bei 194° schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure bläulichgrün. Die Färbung der wässerig-alkalischen Lösungen der Säure ist etwa zehnmal so stark, als die der o-Säure. Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{12}N_2O_{10}Ca$, wird durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser in hellgeben, glänzenden Kryställchen gewonnen. Das durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydracin dargestellte *Phenylhydrazon*, $(NO_2)C_6H_4CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, bildet kleine, weiche, gelbe, unter Zersetzung bei 168° schmelzende, in Alkalicarbonat lösliche Kryställchen. Bei der Oxydation der p-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Chromsäuregemisch entstand als einziges wohl charakterisirtes Product p-Nitrobenzaldehyd in schönen, weifsen, bei 106° schmelzenden Nadeln. Die durch Einwirkung von Oxalsäure-Diäthyläther bei Gegenwart von Natriumäthylat auf Nitro-p-xylol gewonnene *o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3CH_2COCOOH$, krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen, wolligen, kleinen Kryställchen und aus Alkohol in wolligen, voluminösen, fast farblosen, nach vorherigem Sintern bei 145° schmelzenden Nädelchen, welche in allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich sind als die o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure rein grün. Die Färbungen der Alkalisalzlösungen der Säure besitzen etwa die gleiche Intensität wie die der o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Das *Phenylhydrazon*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3CH_2C(N_2HC_6H_5)COOH$, scheidet sich aus der Lösung in absolutem Alkohol in kleinen, wolligen, sehr voluminösen, nach vorherigem Sintern unscharf bei 170° schmelzenden, in Alkalicarbonat löslichen Nädelchen aus. Bei der Reduction der o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure mit Eisessig

[1]) JB. f. 1896, S. 1301.

und Zinkstaub erhält man *m-Methylindol-α-carbonsäure*, $C_{10}H_9NO_2$, in mikroskopischen, kurzen, breiten, nach vorherigem Sintern und Braunfärbung bei 217° schmelzenden Nadeln, welche fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die Indolcarbonsäure. Bei der Reduction aber mit Natriumamalgam entsteht die *m-Methyl-N-oxyindol-α-carbonsäure*, $C_{10}H_9NO_3$, in kleinen, schwach grau gefärbten, bei 165° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit schmelzenden Kryställchen. Dieselbe verhält sich der N-Oxyindolcarbonsäure ganz analog. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von 1 Mol. Oxalsäurediäthyläther auf 2 Mol. o- und p-Nitrotoluol bei Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat untersucht, um eventuell einen Eintritt zweier Nitrotoluolreste in 1 Mol. Oxaläther zu erzielen, dabei aber im ersteren Falle in geringer Menge o-Dinitrodibenzyl vom Schmelzp. 122°, im letzteren Falle *p-Dinitrodibenzyl*, $(NO_2)C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4(NO_2)$, in kleinen, gelben, bei 179 bis 180° schmelzenden Nädelchen erhalten. *Wt.*

Arnold Reifsert. Verfahren zur Darstellung nitrirter Phenylbrenztraubensäuren [1]. D. R.-P. Nr. 92794. — Toluol und dessen Homologe, welche eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung zur Methylgruppe enthalten, lassen sich mit Oxalsäureestern in Gegenwart von Natriumalkoholat zu substituirten Phenylbrenztraubensäuren condensiren. Die *o-Nitrophenylbrenztraubensäure* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 121° und giebt bei Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure α-Indolcarbonsäure. Die *p-Nitrophenylbrenztraubensäure* krystallisirt aus Eisessig in gelben Kryställchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten und bei 194° schmelzen. Die aus Nitro-p-xylol erhaltene *p-Methyl-o-nitrophenylbrenztraubensäure* schmilzt bei 145°. *Ht.*

Nach dem A. Reifsert [2] in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure* läfst sich, ebenso wie die im Hauptpatent [3] genannten Nitrotoluole, auch der Nitrokresolmethyläther, $C_6H_3\underset{[1]}{(CH_3)}\underset{[3]}{(OCH_3)}\underset{[4]}{(NO_2)}$, in Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylat- bezw. -methylatlösung mit den Estern der Oxalsäure zu *p-Nitro-m-methoxyphenylbrenztraubensäure* condensiren, welche in kleinen, hellgelben, mit 1 Mol. Krystallessigäure krystallisirenden, bei 161° schmelzenden Kryställchen erhalten wird. Das durch Behandeln der Säure mit Phenylhydrazin gewonnene *Hydrazon* schmilzt bei 107 bis 108°. Die Säure soll zur Darstellung von Vanillin Verwendung finden. *Wt.*

[1] Patentbl. 18, 478. — [2] Daselbst, S. 785; D. R.-P. Nr. 94630. — [3] Vorstehendes Referat.

A. F. Hollemann[1]) berichtete über *nitrosubstituirte Hydroxamsäuren* im Anschlufs an seine[2]) früheren Untersuchungen über das Phenylnitromethan. Er erhielt durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) auf Benzhydroxamsäure (1 Mol.) in alkalischer oder auch in Benzollösung *p-Nitrobenzoylhydroxamsäure*, $C_6H_5CONHOCOC_6H_4(NO_2)$, welche aus Eisessig in schönen, weifsen, bei 166° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt und sich als identisch mit dem früher (l. c.) aus Nitrobenzoylchlorid und Phenylnitromethannatrium gewonnenen Producte erwies. Die Säure löst sich in Pulverform nur wenig in Kalilauge, beim Kochen der Säure mit Kalilauge erhält man Diphenylharnstoff. Beim Behandeln von p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Soda (1 Mol.) wurde ein Gemisch von *Mono-* und *Dinitrobenzhydroxamsäure* erhalten, welche durch Behandeln mit Soda, worin sich nur die Mononitrosäure löst, getrennt wurden. Die *Dinitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOCOC_6H_4(NO_2)$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, kaum gelbgefärbte, bei 174° sich zersetzende Blättchen, welche sich ebenfalls nur langsam in Kalilauge lösen und beim Kochen damit aber nicht Dinitrodiphenylharnstoff, sondern sein Zersetzungsproduct, p-Nitranilin, liefern. Die *Mononitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOH$, wurde durch Zersetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure nur in Form einer weifsen, verfilzten, wenig glänzenden, bei 171° sich zersetzenden Masse erhalten, welche sich sofort mit sehr intensiver gelbrother Farbe in Kalilauge löst. Endlich wurde noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Nitrobenzhydroxamsäure in alkalischer Lösung *Benzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, $(NO_2)C_6H_4CONHOCOC_6H_5$, in weifsen, glänzenden, bei 185° sich zersetzenden Tafeln gewonnen. Die Säure ist identisch mit dem früher (l. c.) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrophenylnitromethankalium erhaltenen Producte. Sie löst sich nur schwer in Kalilauge und giebt beim Erhitzen damit p-Nitranilin. Die Ursache der Schwerlöslichkeit der hier beschriebenen Säuren in Kalilauge ist nicht, wie früher (l. c.) angenommen wurde, chemischer, sondern physikalischer Natur. Bringt man die gepulverten, trockenen Säuren in Kalilauge, so überziehen sie sich mit einer Schicht des in Kalilauge schwer löslichen Kaliumsalzes, welches das Innere vor der Einwirkung der Lauge schützt. Behandelt man die Säuren erst längere Zeit mit Wasser, wodurch sie sehr fein vertheilt werden, und bringt sie dann in Kalilauge, so lösen sie sich sofort darin auf. *Wt.*

---

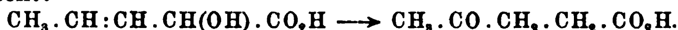
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 184. — [2]) Daselbst **15**, 356.

Rudolph Fittig. Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Zweite Abhandlung. Umlagerung ungesättigter α-Oxysäuren zu γ- und α-Ketonsäuren[1]). — Vor längerer Zeit haben Fittig und Leoni[2]) durch Kochen der zwei isomeren Bromadditionsproducte der Phenylitaconsäure mit Wasser Benzoylpropionsäure erhalten. Die Eigenschaften dieser Säure wichen indessen in einigen Punkten von denen, welche Burcker[3]) für die Säure angegeben hatte, ab. Die Säure ähnelte vielmehr der von Matsmoto[4]) und Peine[5]) aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds dargestellten Phenyl-α-oxycrotonsäure, $C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H$. In Verbindung mit Ginsberg hat Verfasser diese Säure genauer untersucht und gefunden, dafs sie mit der nach Burcker dargestellten Benzoylpropionsäure identisch ist. Es findet also eine Umwandlung der primär gebildeten Phenyl-α-oxycrotonsäure in Benzoylpropionsäure statt:



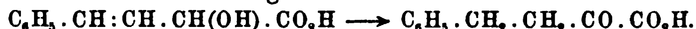
$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Eine entsprechende Untersuchung wurde mit Schaak mit dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds ausgeführt, die zu dem Ergebnifs führte, dafs auch hier beim Kochen mit Salzsäure statt der erwarteten α-Oxypentensäure die isomere γ-Ketonsäure, Lävulinsäure, entsteht:



$$CH_3 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Die Umlagerung scheint somit allgemeiner Natur zu sein. Andererseits ist es gelungen, die Phenyl-α-oxycrotonsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in die isomere α-Ketonsäure, Benzylbrenztraubensäure umzulagern:

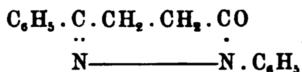


$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CO_2H \longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CO_2H.$$

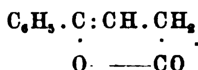
I. *Phenyl-α-oxycrotonsäure* von Max Ginsberg. Das Nitril des Zimmtaldehyds (Schmelzp. 74°) wurde in ganz reinem Zustande mit 7proc. Salzsäure gekocht, wobei eine Säure erhalten wurde, die bei 116° schmilzt und die für Phenyl-α-oxycrotonsäure angegebenen Eigenschaften besitzt, sich aber zugleich identisch mit der *Benzoylpropionsäure* erwies. Die von Burcker für diese angeführten Eigenschaften sind namentlich in Bezug auf die Zusammensetzung der Salze nicht richtig. Das *Baryumsalz* ist nämlich wasserfrei und das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. Krystallwasser, nicht drei, wie Burcker angiebt. Mit Natriumamalgam behandelt, liefert die Säure *Phenylbutyrolacton.* [Biedermann[6]) giebt die Verbindung unrichtig als Phenyloxybutyrolacton an.] Die aus

[1]) Ann. Chem. 299, 1—49. — [2]) JB. f. 1890, S. 1681. — [3]) JB. f. 1881, S. 832. — [4]) JB. f. 1875, S. 591. — [5]) JB. f. 1887, S. 1046. — [6]) JB. f. 1891, S. 1918.

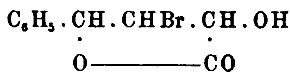
Zimmtaldehyd erhaltene Säure und die Benzoylpropionsäure liefern dieselbe Phenylhydrazinverbindung, die bei 97 bis 98° schmilzt und als ein *Anhydrid* des *Phenylhydrazons* der Benzoylpropionsäure anzusehen ist:



Beim Erhitzen der beiden Säuren mit Essigsäureanhydrid, sowie bei der trockenen Destillation derselben entsteht das von Tiemann und Biedermann beschriebene *Phenylcrotolacton*:



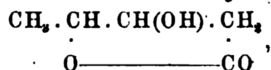
Von Brom wird dieses in *Benzoylbrompropionäure*, $C_{10}H_9O_3Br$, übergeführt. In Alkalilauge löst sich das Lacton leicht in der Wärme und aus der Lösung wird durch Salzsäure Benzoylpropionsäure gefällt. — Es gelang dem Verfasser, die wahre *Phenyl-α-oxycrotonsäure* aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin durch Behandlung mit Salzsäure in der *Kälte* zu erhalten. Sie besitzt ganz andere Eigenschaften als die isomere Benzoylpropionsäure. Sie läſst sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 137° schmelzen. In kaltem Wasser und Aether ist sie schwer löslich. Ihre *Baryum-* und *Calciumsalze* sind wasserfrei. Das *Amid* der Säure wurde als Nebenproduct bei der Darstellung derselben erhalten. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 141,5°, die in Aether ganz unlöslich sind. Kocht man die Oxysäure vier Stunden mit 7proc. Salzsäure, so geht sie vollständig in Benzoylpropionsäure über. Um etwaige Zwischenproducte fassen zu können, wurde versucht, ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Nach 45 Minuten waren schon 75 Proc. der Säure in die Ketonsäure umgewandelt. Das einzig nachweisbare Zwischenproduct war das schon erwähnte Phenylcrotolacton, welches ja leicht in die Benzoylpropionsäure übergeht. II. *Weitere Untersuchung der Phenyloxycrotonsäure* von Nicolaus Petkow. Die Phenyloxycrotonsäure verbindet sich leicht mit Brom zu *Phenyldibromoxybuttersäure*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(OH).CO_2H$, welche aus Chloroform in kleinen, prismatischen Krystallen, die bei 155° schmelzen, erhalten wird. Sie ist gegen Wasser sehr unbeständig, indem sie davon in *Phenylbromoxybutyrolacton*:



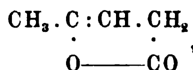
verwandelt wird, welches bei 137,5 bis 138° schmilzt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird eigenthümlicher Weise nicht die doppelte Bindung gelöst, sondern das Hydroxyl eliminirt unter Bildung der bei 86° schmelzenden, von Fittig und Jayne[1]) untersuchten Phenylisocrotonsäure. Wird die Phenyloxycrotonsäure mit 5proc. Natronlauge zwei Stunden gekocht, so findet eine fast quantitative Umlagerung in *Benzylbrenztraubensäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$, statt. Die neue Säure ist aufserordentlich leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, welche bei 46° schmelzen. Die Säure besitzt in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung $2(C_{10}H_{10}O_3) + 3H_2O$, verliert aber allmählich das Wasser im Vacuum. Die *Calcium-* und *Baryumsalze* enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Das *Phenylhydrazon* der Säure, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, schmilzt bei 144 bis 145°. Bei der Reduction liefert sie *Phenyl-α-oxybuttersäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$, vom Schmelzp. 104,5 bis 105°. Noch leichter als bei der Phenyl-α-oxycrotonsäure findet die Umlagerung bei ihrem Amid statt. Das *Amid* der Benzylbrenztraubensäure schmilzt bei 179 bis 180°. III. *Oxypentensäure* von Milton Fr. Schaak. Die Darstellung des Crotonalcyanhydrins verursachte nicht geringe Schwierigkeiten. Die reine Verbindung wurde schliefslich erhalten, wenn molekulare Mengen von Cyankalium und Salzsäure auf Crotonaldehyd in Aetherlösung beim Abkühlen auf — 10° einwirkten. Die Lösung mufs immer sauer bleiben und die Temperatur nicht über 0° steigen. Das Cyanhydrin ist eine Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 132 bis 134° siedet. Wird das Cyanhydrin in Aetherlösung in der Kälte mit Salzsäure behandelt, so bildet sich in normaler Weise die *α-Oxypentensäure*, $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$, welche mittelst ihres Calciumsalzes gereinigt wird. Sie bleibt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als ein nicht erstarrender Syrup zurück. Es wurden folgende Salze analysirt: *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ca + 3H_2O$, *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ba$, *Zinksalz*, $(C_5H_7O_3)_2Zn + 2^1/_2H_2O$, und *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$. Versuche, die Oxypentensäure mit Natriumamalgam in die Oxyvaleriansäure umzuwandeln, hatten keinen Erfolg, mit Brom entsteht aber ein Dibromid, *β-γ-Dibrom-α-oxyvaleriansäure*, $CH_3.CHBr.CHBr.CH(OH).CO_2H$, eine krystallinische Masse, die anfangs unscharf bei 60 bis 79° und erst bei langem Verweilen im Vacuum constant bei 104 bis 105° schmilzt. Gegen Wasser ist sie recht beständig. Wird das Crotonalcyanhydrin oder die α-Oxypenten-

[1]) Ann. Chem. 216, 101.

säure mit Salzsäure gekocht, so erhält man eine Säure, die sich mit *Lävulinsäure* vollkommen identisch erwies. Es hat also auch hier eine Umlagerung der α-Oxysäure in γ-Ketonsäure stattgefunden. Um etwa intermediär gebildete Körper zu erhalten, wurden verschiedene Versuche gemacht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde neben Lävulinsäure ein *Oxylacton*, wahrscheinlich



und ein anderer neutraler Körper, möglicher Weise das *ungesättigte Lacton*:



erhalten, welche, in Form der entsprechenden Calciumsalze mit Salzsäure gekocht, Lävulinsäure geben. Diese Lactone sind somit als Zwischenproducte bei der Umwandlung anzusehen. *Ht.*

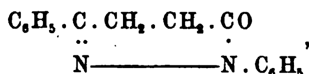
Ernesto Foglino. Azione degli eteri β-chetonici sulla parafenetidina [1]). — *p-Phenetidin* wird mit der äquimolekularen Menge *Benzoylessigsäure-Aethyläther* drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wobei Alkohol entweicht. Das breiartige Reactionsproduct hinterläfst bei der Behandlung mit kaltem Aether in geringer Ausbeute *Benzoylacetphenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2.COC_6H_5$ [2]), das aus kochendem Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 139 bis 140° krystallisirt und in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser, sowie in Aether schwer löslich ist. Bei 4 stündigem Erhitzen des *p-Phenetidins* mit *Acetessigsäure-Aethyläther* [3]) entstehen Alkohol, *Aceton* und *Di-p-phenetolcarbamid*, $CO(NHC_6H_4OC_2H_5)_2$ [4]). Letzteres krystallisirt aus Eisessig in feinen, büschelförmig vereinigten Nädelchen, welche bei 233 bis 235° schmelzen. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen des *p-Phenetidins* mit *Methyl-*, *Diäthyl-* und *Benzylacetessigsäure-Aethyläther*, sowie mit *Benzylacetessigsäureamid* (wobei anstatt Alkohol Ammoniak entweicht) und *Acetylbernsteinsäure-Diäthyläther*. Die Reaction zwischen dem p-Phenetidin und den β-Ketonsäureäthern scheint demnach nach der folgenden allgemeinen Gleichung zu verlaufen: $CH_3.CO.CHR.COOC_2H_5 + 2NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 = CH_3.CO.CH_2R + C_2H_5OH + CO(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Indessen gelang

---

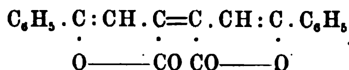
[1]) Ann. chim. farm. **26**, 535—541. — [2]) Vgl. die analoge Bildung von Benzoylacetanilid, Pinner in der JB. f. 1889, S. 825 citirten Abhandl. — [3]) Vgl. das analoge Verhalten des Anilins gegen Acetessigester, JB. f. 1876, S. 753. — [4]) Vgl. Wenghöffer, Chemikerzeit. **19**, 1754.

es mit Ausnahme des Acetons noch nicht, die abgespaltenen Ketone zu isoliren. *Se.*

Max Kugel. Zur Kenntnifs der β-Benzoylpropionsäure [1]). — Die Säure wurde nach den Angaben von Burcker [2]) aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und wasserfreiem Aluminiumchlorid dargestellt. Mit einem Ueberschufs von Phenylhydrazin andauernd erhitzt, giebt die Säure ein *Phenylhydrazonhydrazid*, $C_6H_5.C(N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(NH.NH.C_6H_5)$, welches sich aus einer Mischung von Eisessig und Alkohol umkrystallisiren läfst und bei 195° schmilzt. Neben dem Hydrazid bildet sich das früher beschriebene *Anhydrid* des *Phenylhydrazons*:



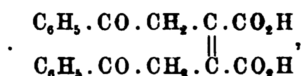
welches bei 98 bis 99° schmilzt. Wird Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht als Hauptproduct das *Lacton*, $C_{10}H_8O_2$, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 92 bis 93° schmilzt. Es krystallisirt aus Ligroin in Tafeln. Aus seiner Lösung in Alkali wird durch Säuren Benzoylpropionsäure gefällt. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Lactons bildet sich ein nicht flüchtiger isomerer oder polymerer Körper, welcher erst bei 210° sich zu zersetzen anfängt und bei 227° zu einem rothbraunen Oele schmilzt. Die Constitution dieser Verbindung konnte nicht festgestellt werden. Wird das Lacton mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht ein rothes, in flachen Prismen krystallisirendes Product, welches nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (aus Siedepunktserhöhung in Aethylenbromid) die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ besitzt und möglicher Weise folgendermafsen constituirt ist:



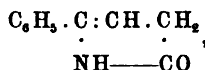
Es sublimirt bei stärkerem Erhitzen und ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, löslich in Eisessig, Benzol und Xylol. Die verdünnten benzolischen Lösungen fluoresciren prachtvoll. Durch Kochen mit Barytlösung oder Natronlauge wird die Verbindung zersetzt. Mit alkoholischem Kali erhält man eine schön rothe Lösung, aus der Salzsäure eine gelbliche, amorphe Säure fällt, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_6$ hat. Sie könnte *Diphenacylfumarsäure*:

---

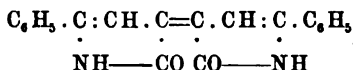
[1]) Ann. Chem. 299, 50—66. — [2]) JB. f. 1881, S. 832.



sein. Sie schmilzt nicht, sondern geht von etwa 130° an unter Wasserverlust in das oben erwähnte rothe Oxydationsproduct über. Das *Silbersalz* der Säure hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6Ag_2$. Wird die rothe Verbindung mit Eisessig erhitzt, so verwandelt sie sich in einen isomeren, hellroth gefärbten Körper, dessen Lösungen sehr starke Fluorescenz zeigen. Es liegt vielleicht ein Stereoisomeres vor. Mit Benzoylchlorid erhitzt, liefert die Benzoylpropionsäure einen bei 191 bis 192° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3$, dessen Constitution nicht ermittelt wurde. Um die Amidverbindungen der Benzoylpropionsäure zu erhalten, wurden die Ester derselben dargestellt. Der *Methylester* siedet unter 30 mm Druck bei 187°, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 18 bis 20,5°. Der *Aethylester* siedet unter 33 mm Druck bei 192° und schmilzt bei 18 bis 19,5°. Werden die Ester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, so färbt sich die Lösung anfangs blau, dann weinroth. Zuerst fällt ein bronzefarbiger, dann ein orange gefärbter Körper aus, die durch Alkohol, in welchem der letztere löslich ist, getrennt werden können. Der orangegelbe besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$, der bronzefarbene $C_{10}H_7ON$, und aus der rothen Lösung läfst sich mit Wasser ein dritter, amorpher, gelber Körper ausfällen. Die Constitution dieser Amidverbindungen konnte noch nicht ermittelt werden. Die Verbindung $C_{10}H_9NO$ ist möglicher Weise



und die Verbindung C_9H_7NO



Ht.

A. J. J. Vandevelde[1]) berichtete im Verfolg seiner[2]) Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure über die *Darstellung und Eigenschaften der Phenoxyzimmtsäure.* Er erhielt die *Phenoxyzimmtsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}C(C_6H_5O)COOH$, durch 18stündiges Erhitzen von gut getrocknetem phenoxyessigsaurem Natrium (100 g) mit Benzaldehyd (64 g) und Essigsäureanhydrid (120 g) im Glycerinbade und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Wasser. So

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 221. — [2]) Daselbst [3] 32, 302—315.

gewonnen schmilzt die Säure bei 121°, sublimirt leicht und löst sich nicht in kaltem Wasser, schwer in heifsem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Alkalisalze der Phenoxyzimmtsäure werden aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, aus ihrer wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von Säure Phenoxyzimmtsäure aus. Das *Natriumsalz*, $C_6H_5{-}CH{=}C(C_6H_5O)COONa$, bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Das *Silbersalz*, $C_6H_5{-}CH{=}C(C_6H_5O)COOAg$, wird als weifser, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag erhalten. Das *Anilinsalz*, $C_6H_5{-}CH{=}C(C_6H_5O)COOH . NH_2C_6H_5$, erscheint in durchsichtigen, bei 136° schmelzenden, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Krystallen. Der *Phenyläther*, $C_6H_5{-}CH{=}C(C_6H_5O)COOC_6H_5$, durch Ueberführung der Phenoxyzimmtsäure mittelst Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid und Behandeln desselben mit Phenol dargestellt, bildet bei 74° schmelzende, in den organischen Lösungsmitteln lösliche Krystalle. Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt die Phenoxyzimmtsäure 2 At. Wasserstoff auf und geht dabei in die bei 81° schmelzende, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und auch in den organischen Lösungsmitteln lösliche *Phenoxyhydrozimmtsäure*, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH(C_6H_5O)COOH$, über. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun.[1]) berichtete in einer „über eine merkwürdige Umwandlung einer α-Ketonsäure in die zugehörige α-Amidosäure“ betitelten Abhandlung über die *Ueberführung der Benzoylamidozimmtsäure, sowie der Phenylbrenztraubensäure in Phenylalanin.* Er wies gemeinsam mit Kunlin nach, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure vom Schmelzp. 225° und auf die Phenylbrenztraubensäure ein und dieselbe Verbindung entsteht, welche von Ploechl als Lactimid vom Schmelzp. 187° bezeichnet wird. Dieses *Lactimid* hat die Formel $C_{17}H_{18}N_2O_2$ und ist als Amid der *Säure* $C_{17}H_{17}NO_3$ zu betrachten, welche aus ihm durch Behandeln mit Natronlauge oder Salzsäure entsteht und für welche von Ploechl (l. c.) fälschlich die Formel $C_{16}H_{18}NO_3$ angegeben ist. Diese Säure hat die Constitution: $C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_5CH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$ und stellt somit das nächst höhere Glied zu der von Erlenmeyer jun. (l. c.) beschriebenen α-Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzoylphenylalanin) dar. Beim neunstündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen

---

[1]) Ber. 30, 2976; siehe auch J. Ploechl, JB. f. 1883, S. 1202 f.; f. 1884, S. 1244 f.; u. Erlenmeyer jun., JB. f. 1886, S. 1458 f.; f. 1887, S. 2059 f.; f. 1889, S. 1764, 2601; f. 1892, S. 1981 ff.; f. 1893, S. 1352.

Rohre auf 150° zerfällt sie nach der Gleichung: $C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O + HCl = C_9H_{12}NO_2Cl + C_8H_8O_2$ glatt in salzsaures Phenylalanin und Phenylessigsäure. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey[1]) berichteten über eine *neue Synthese des Tyrosins.* Sie fanden, dafs, ebenso wie E. Erlenmeyer jun.[2]) früher durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäure Benzoylamidozimmtsäure erhalten und diese durch Reduction mit Natriumamalgam in Benzoylphenylalanin übergeführt und daraus durch Spaltung mit Salzsäure das Phenylalanin gewonnen hatte, auch p-Oxybenzaldehyd sich in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium mit Hippursäure zu einem gelben Lactimid verbindet, aus welchem man bei der Aufspaltung mit Natronhydrat auf dem Wasserbade die p-Hydroxy-α-benzoylamidozimmtsäure erhält. Diese geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in Benzoyltyrosin über, welches durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre in Benzoësäure und Tyrosinchlorhydrat gespalten wird. Das salzsaure Salz wie das freie, durch Ammoniak aus dem salzsauren Salz abgeschiedene *Tyrosin* zeigen alle von Erlenmeyer sen. und Lippe[3]) an ihrem synthetisch gewonnenen Tyrosin beobachteten Eigenschaften. *Wt.*

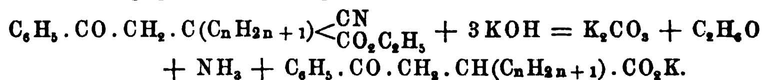
A. Bistrzycki u. J. Flatau[4]) haben ihre Untersuchungen[5]) über die *Condensation von Mandelsäure mit Phenolen* fortgesetzt und aus dem Condensationsproducte von Mandelsäure mit Phenol neben dem schon früher (l. c.) beschriebenen o-Oxydiphenylessigsäurelacton noch eine Säure, die *p-Oxydiphenylessigsäure,* $C_6H_5\overset{[4]}{C}H(-C_6H_4\underset{[1]}{O}H, -COOH)$, erhalten. Zu ihrer Isolirung wird das Gemisch von Mandelsäure, Phenol und 73proc. Schwefelsäure (welche die Zusammensetzung des Hydrats $H_2SO_4 + 2H_2O$ besitzt) langsam auf 125° erhitzt, zwei bis drei Minuten auf dieser Temperatur erhalten, nach dem Abkühlen eine etwa doppelt so grofse Gewichtsmenge Wasser zugegeben, als 73proc. Schwefelsäure zugesetzt war, und die aus der schwefelsauren, wässerigen Lösung ausgeschiedene und abfiltrirte, halbfeste Masse mit kalter concentrirter Sodalösung digerirt, wodurch sich das o-Oxydiphenylessigsäurelacton abscheidet. Die von demselben abfiltrirte alkalische, einen nicht zu grofsen Ueberschufs an Soda enthaltende Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, von dem sich dabei ab-

[1]) Ber. 30, 2981. — [2]) JB. f. 1893, S. 1352. — [3]) JB. f. 1883, S. 1186 f. — [4]) Ber. 30, 124. — [5]) Ber. 28, 989.

scheidenden Oel abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die nun ausfallende *p-Oxydiphenylessigsäure* aus siedendem Toluol umkrystallisirt. Sie wird so in farblosen, kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten und aus einer mit Ligroin versetzten Lösung in Eisessig in sehr schönen, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln krystallisirt erhalten. Sie ist eine sehr starke Säure, schmilzt bei 173° und löst sich schwer in Chloroform und heifsem Toluol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Eisessig, Alkohol, Aether und Aceton, gar nicht in Ligroin. Von Derivaten des o-Oxydiphenylessigsäurelactons wurden noch folgende dargestellt: Das *basische o-oxydiphenylessigsaure Baryum*, $C_6H_5CH(-C_6H_4O-, -COO-)Ba.4H_2O$, wird durch Kochen des Lactons mit Barytwasser in warzenförmigen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen gewonnen, welche 3 Mol. Wasser bei 125° verlieren. Die nach der Schotten'schen Methode dargestellte *Benzoyl-o-oxydiphenylessigsäure*, $C_6H_5CH(-C_6H_4O-COC_6H_5, -COOH)$, krystallisirt aus Eisessig in zu Gruppen vereinigten, bei 152° schmelzenden, in der Kälte in Aceton, in der Hitze in Eisessig, Benzol, Alkohol und Chloroform löslichen Täfelchen. Das *Silbersalz*, $C_{21}H_{15}O_4Ag$, ist ein weifser, lichtbeständiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das *o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton*, $C_6H_5CBr(-C_6H_4, -COO)$, entsteht beim Versetzen einer Lösung des Lactons (1 Thl.) in Benzol (4 Thle.) mit einer Lösung von Brom (0,9 Thle.) in Benzol (2 Thle.) und bildet kleine, meist zu Aggregaten vereinigte, bei 70° schmelzende, in der Kälte in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Ligroin schwer, in der Hitze in Ligroin leicht lösliche Tafeln und wird beim Kochen mit 70proc. Alkohol in *o-Oxydiphenyläthoxyessigsäurelacton*, $C_6H_5C(OC_2H_5)(-C_6H_4, -COO)$, umgewandelt. Dasselbe krystallisirt in kleinen, bei 82° erweichenden und bei 85 bis 86° schmelzenden, in kaltem Benzol, Chloroform und Aether, sowie in heifsem verdünntem Alkohol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslichen Prismen. Durch Fällen seiner Lösung in heifser verdünnter Kalilauge mit Salzsäure erhält man die zugehörige, feine, mikroskopische, bei 131° unter Zersetzung schmelzende, in heifsem Benzol, kaltem Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin so gut wie nicht lösliche Nädelchen bildende *o-Oxydiphenyläthoxyessigsäure*, $C_6H_5C(OC_2H_5)(-C_6H_4OH, -COOH)$. Das aus dem schon schon früher (l. c.) beschriebenen Phenyl-p-kresylessigsäurelacton durch Kochen mit Barytwasser

gewonnene *basische phenyl-p-kresylessigsaure Baryum*, $C_6H_5CH[-C_6H_3(CH_3)O-, -COO-]Ba.4H_2O$, gleicht völlig dem oben beschriebenen o-oxydiphenylessigsauren Baryum und krystallisirt, wie jenes, mit 4 Mol. Wasser, von denen es 3 Mol. bei 125° verliert. Das analog dem o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton dargestellte *Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton*, $C_6H_5CBr[-\overset{[2]}{C_6}H_3(CH_3), -\overset{[4]}{COO}]$, bildet bei 94 bis 96° schmelzende Täfelchen. *Phenyl-m-kresylessigsäurelacton*, durch Condensation von Mandelsäure (5 Thle.) und m-Kresol (9 Thle.) mit 73proc. Schwefelsäure (20 Thle.) erhalten, stellt in kaltem Benzol und Chloroform, sowie in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Eisessig weniger, in Ligroin schwer lösliche, bei 122° schmelzende Nadeln dar. Das durch Condensation von Mandelsäure (5 g) und Hydrochinon (7 g) mit 73proc. Schwefelsäure gewonnene *Phenylhydrochinylessigsäurelacton*, $C_6H_5CH(-C_6H_3OH, -COO)$, scheidet sich aus Benzol in warzenförmigen, bei 153 bis 154° schmelzenden, in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Benzol ziemlich schwer löslichen Krystallaggregaten aus. Das endlich durch Condensation von Mandelsäure (5 g) und β-Naphtol (5 g) mit 73proc. Schwefelsäure dargestellte *Phenyl-β-oxynaphtylessigsäurelacton*, $C_6H_5CH(-C_{10}H_6, COO)$, bildet feine, bei 184° schmelzende, in heifsem Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in kaltem Benzol und heifsem Alkohol ziemlich schwer lösliche Prismen. Die Mandelsäure mit Nitrophenolen oder mit Phenoläthern zu condensiren, gelang nicht. *Wt.*

T. Klobb. Sur quelques nouveaux acides γ-ketoniques[1]. — Die Ester der Alkylphenacylcyanessigsäuren lassen sich mit Alkali in der Kälte zu den entsprechenden Säuren verseifen. Beim Erwärmen dagegen findet folgende Reaction statt:



$$C_6H_5.CO.CH_2.C(C_nH_{2n+1})<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 3KOH = K_2CO_3 + C_2H_6O + NH_3 + C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_nH_{2n+1}).CO_2K.$$

Von den in dieser Weise gebildeten Säuren wurden einige dargestellt. *Methylphenacylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, bildet weifse Nadeln, die bei 136° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Die *Aethylphenacylessigsäure* schmilzt bei 83°, die *Propylphenacylessigsäure* bei 56° und die *Benzylphenacylessigsäure* bei 170°. Sämmtliche Säuren sind in kaltem Wasser unlöslich,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 408—411.

in übrigen gewöhnlichen Solventien mehr oder weniger leicht löslich. *Ht.*

T. Klobb[1]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen über neue Synthesen vermittelst Cyanessigäther auch über die *Darstellung von Phenacylcyanessigsäurederivaten.* Er fand, dafs der Natriumcyanessigäther in Reaction mit Bromacetylbenzol nach einander 1 und 2 At. Wasserstoff gegen die Phenacylgruppe, $C_6H_5COCH_2$, austauscht, wodurch Mono- und Diphenacylderivate des Cyanessigäthers entstehen. Das zu den Versuchen verwendete Bromacetylbenzol, $C_6H_5COCH_2Br$, wurde in der Weise dargestellt, dafs vollkommen trockenes Acetylbenzol in dem zwei- bis dreifachen Volumen vollig trockenen Schwefelkohlenstoffs unter gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen Luftstomes mit der theoretischen Menge völlig trockenen Broms behandelt wurde. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, und der gröfste Theil des gebildeten Bromwasserstoffs durch Durchleiten eines starken Luftstromes bei Wasserbadtemperatur entfernt, wird der Rückstand über Kalihydrat gestellt, um so die letzten Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen und dann aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhält das Bromacetylbenzol auf diese Weise in prächtigen Tafeln. *Diphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $(C_6H_5COCH_2-, C_6H_5COCH_2-)C(-CN, -COOCH_3)$, wurde durch Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium (1 At.) in 30 g Methylalkohol mit 9,9 g Cyanessigsäure-Methyläther (1 Mol.) und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 19,9 g Bromacetylbenzol (1 Mol.) in 120 g Methylalkohol als weifser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Derselbe krystallisirt aus Xylol in feinen, bei 192° schmelzenden, in Wasser nicht, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast nicht löslichen Nadeln, und wird von wässerigem Alkali in der Kälte nicht angegriffen. *Diphenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5COCH_2-, C_6H_5COCH_2-)C(-CN, -COOC_2H_5)$, wurde in analoger Weise durch Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium in 30 bis 40 g Aethylalkohol mit 11,3 g Cyanessigsäure-Aethyläther und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 19,9 g Bromacetylbenzol in 110 g Aethylalkohol gewonnen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 142° schmelzen und sich nicht in Wasser, Aether und Ligroin, leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig lösen. *Diphenacylcyanessigsäure-n-propyläther*, $(C_6H_5COCH_2, -C_6H_5CO CH_2-)C(-CN, -COOC_3H_7)$, wurde durch Versetzen einer Lösung

[1]) Ann. chim. phys. [7] 10, 168—204.

von 4,95 g Cyanessigsäure-Methyläther in 15 bis 20 g Normalpropylalkohol mit einer Lösung von 1,15 g Natrium in 20 g Normalpropylalkohol und Eintragen dieses Gemisches in eine Lösung von 9,95 g Bromacetylbenzol in 40 g Aether dargestellt. Er bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, perlmutterglänzende, bei 114° schmelzende, in Aether und Schwefelkohlenstoff kaum lösliche Blättchen. Den Diphenacylcyanessigsäure-Isobutyläther darzustellen, gelang nicht, weil der Isobutylalkol im Gegensatz zum Propylalkohol die Radicale Aethyl resp. Methyl in ihren Cyanessigäthern nicht verdrängt. Mit Hydroxylaminchlorhydrat reagiren die Diphenacylcyanessigäther nicht, auch geben sie mit Phenylhydrazin kein einheitliches, gut charakterisirtes Product. Durch Kochen mit wässerigem Alkali werden die Diphenacylcyanessigäther zu *Diphenacylessigsäure*, ($C_6H_5COCH_2$–, $C_6H_5COCH_2$–) CHCOOH, zersetzt, welche, auch schon früher von Kues und Paal[1]) und später von E. Sattler[2]) gewonnen, feine, weifse, bei 132 bis 134° schmelzende Nadeln bildet. Die Monophenacylcyanessigäther werden aus den Mutterlaugen der Diphenacylcyanessigäther erhalten und krystallisirt der aus der Mutterlauge des Diphenacylcyanessigsäure-Methyläthers gewonnene *Phenacylcyanessigsäure-Methyläther*, ($C_6H_5COCH_2$)CH(CN)$COOCH_3$, aus Aether oder Methylalkohol in farblosen, bei 54° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser, sehr leicht löslichen Prismen. Der ebenso aus der Mutterlauge des Diphenacylcyanessigsäure-Aethyläthers abgeschiedene *Phenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, (C_6H_5 $COCH_2$)CH(CN)$COOC_2H_5$, bildet, aus Aether oder Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende, rhombische, bei 54° schmelzende, in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Anilin und Eisessig sehr leicht, in Ligroin und Wasser kaum lösliche Blättchen. Unter 20 mm Druck destillirt er theilweise bei 210° über. In Säuren unlöslich, löst er sich leicht in Alkalien und beim sofortigen Ansäuern dieser Lösung erhält man einen blauen, in Aetheralkohol mit rosa oder violetter Farbe löslichen Niederschlag. Der *Phenacylcyanessigsäure-Propyläther* wurde nur in flüssigem Zustande erhalten. Die durch Verseifung der Ester gewonnene *Phenacylcyanessigsäure*, ($C_6H_5COCH_2$)CH(CN)COOH . H_2O, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in weifsen Blättchen, schmilzt so bei 69° und in wasserfreiem Zustande bei 99 bis 100° und löst sich sehr leicht in heifsem Wasser. Die Säure zeigt das Bestreben, sich in eine

[1]) JB. f. 1886, S. 1530 f. — [2]) JB. f. 1893, S. 824.

indigoblaue, unlösliche Verbindung umzuwandeln, und zwar erfolgt diese Umwandlung bei dem Eindunsten der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer Salze, beim Entwässern des Kalium- und Natriumsalzes bei 110 bis 120° und auch, wenn man eine mit einem Ueberschufs von Alkali versetzte Lösung der Säure der Luft aussetzt. Das *Natriumsalz*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COONa \cdot 3H_2O$, wird in Nadeln oder in glänzenden abgeplatteten, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen erhalten, welche bei 100° $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba \cdot 2^1/_2H_2O$, krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Das *Silbersalz*, $(C_6H_5COCH_2)CH(CN)COOAg$, ist ein weifses oder röthlichweifses, am Licht sich wenig veränderndes Pulver. Die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{11}H_9NO_3 \cdot C_6H_5N_2H_3$, durch Behandeln der Phenacylcyanessigsäure in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin gewonnen, krystallisirt aus Benzol in glimmerartigen, weifsen, bei 113° schmelzenden Blättchen. Werden die Phenacylcyanessigäther mit wässerigem Alkali gekocht, so erhält man die *Phenacylessigsäure (Benzoylpropionsäure)*, $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$, in abgeplatteten Krystallen, welche bei 115 bis 116° schmelzen und sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einen rothen Farbstoff umwandeln. Beim Kochen mit Wasser werden die Phenacylcyanessigäther nur in die Säure und den betreffenden Alkohol gespalten, beim Behandeln mit Natriumalkoholat und Phenacylbromid gehen sie wieder in Diphenacylcyanessigäther über. Schliefslich wurden noch folgende Substitutionsproducte der Phenacylcyanessigäther dargestellt. Der *Methylphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5COCH_2C(CH_3)CNCOOCH_3$, durch Erhitzen einer Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Methyläther (4,34 g) in Methylalkohol (30 bis 40 g) mit einer Lösung von Natrium (0,46 g) in Methylalkohol (20 g) und danach mit Jodmethyl (2,84 g) dargestellt, bildet lange, weifse, bei 113° schmelzende, in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff weniger, in siedendem Wasser wenig lösliche Nadeln. Der durch Erhitzen einer Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Aethyläther (4,62 g) in wenig absolutem Aethylalkohol mit einer Lösung von Natrium (0,46 g) in Aethylalkohol (20 g) und dann mit Jodäthyl (3,12 g) gewonnene *Aethylphenacylcyanessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_5COCH_2C(C_2H_5)CNCOOC_2H_5$, stellt tafelförmige, bei 64° schmelzende, in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel sehr leicht lösliche Krystalle dar. Der *Benzylphenacylcyanessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5COCH_2C(C_7H_7)CNCOOCH_3$, endlich wurde durch Erhitzen einer

Lösung von Phenacylcyanessigsäure-Methyläther (4,34 g) in Methylalkohol (30 bis 40 g) mit der berechneten Menge Natriummethylat (0,46 g Natrium) und Benzylchlorid (2,53 g) in schönen, diamantglänzenden, rhomboëdrischen oder klinorhombischen, bei 133 bis 134° schmelzenden, in Aether, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol in der Kälte wenig löslichen Krystallen erhalten. *Wt.*

Victor Meyer und W. Molz[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe*, worin sie nachwiesen, dafs ebenso wie das Mesitylen aus Aceton selbst, so auch das aus diesem dargestellte *Acetomesitylen* einheitlich und frei von Isomeren ist. Bei der Oxydation des Acetomesitylens mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man ein Gemich wechselnder Mengen von *Mesitylglyoxylsäure* und *Mesitylglycolsäure (Mesitylmandelsäure)*, welche am besten durch fractionirte Krystallisation aus Aether und Ligroin getrennt werden, wobei die Mesitylmandelsäure zuerst aus dieser Lösung auskrystallisirt. Bei der trockenen Destillation liefert die Mesitylglyoxylsäure fast ausschliefslich *Mesitylencarbonsäure* neben nur Spuren einer esterificirbaren Säure; die Mesitylmandelsäure dagegen giebt bei der trockenen Destillation, neben nur wenig Mesitylencarbonsäure hauptsächlich *Mesitylessigsäure.* Diese Reaction verläuft aber nicht glatt, sondern unter erheblicher Verkohlung und Abspaltung grofser Mengen Wasser. Offenbar wird durch den abgegebenen Sauerstoff ein erheblicher Theil der Substanz verbrannt. Für eine Umlagerung der Methylgruppen in dieser langen Umwandlungsreihe des Mesitylens finden sich absolut keine Andeutungen. Das Mesitylen besitzt offenbar, im Gegensatz zu manchen seiner Homologen, nur sehr geringe Neigung zur Verschiebung der Methylgruppen. Während z. B. symmetrisches Durol beim Sulfuriren in v-Durol übergeht, während beim Carboxyliren des absolut reinen Durols mit Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid nur bei der Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln reine Durolcarbonsäure, sonst aber ein Gemisch der Carbonsäuren aller drei Durole[2]) erhalten wird, liefert das Mesitylen bei diesen Reactionen immer nur reine Mesitylenderivate. So ist auch durch diese Untersuchung hier festgestellt, dafs auch die Umwandlung des Mesitylens in Carbonsäure nach der Methode der Acetylirung ohne jede Umlagerungserscheinung verläuft. *Wt.*

A. Haller et Guyot. Sur un dérivé sulfoné de l'acide

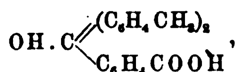
[1]) Ber. 30, 1270; siehe auch Ber. 29, 953, 958, 1397, 2831, 2884, 2886. — [2]) Siehe V. Meyer u. Woehler, JB. f. 1896, S. 1260.

dimethylamidobenzoylbenzoïque [1]). — Erhitzt man 1 Thl. Dimethylamidobenzoylbenzoësäure zwei Stunden lang mit 4 Thln. Schwefelsäure mit 30 Proc. Anhydrid auf 115 bis 125°, so erhält man die Sulfosäure:

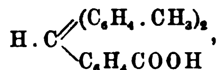


in Form schöner, weifser, schwer löslicher Nadeln, die ein in grofsen Prismen krystallisirendes Baryumsalz von 4,5 Mol. H_2O giebt. *Mr.*

H. Limpricht. Ditolylphtalid [2]). — Das Ditolylphtalid wurde dargestellt durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phtalylchlorid, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether farblose, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 116,5°. Alkoholisches Ammon wirkt bei 150° nicht ein, ebenso wenig Hydroxylamin, dagegen reagirt Phenylhydrazin, aber aus den schmierigen Reactionsproducten konnten keine reine Verbindungen isolirt werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht das Ditolylphtalid in das Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Oxysäure:



über. Mit Zinkstaub und alkoholischem Kali gekocht, verwandelt sich das Phtalid in *Phenylditolylmethancarbonsäure*:



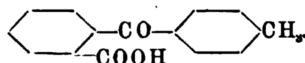
die aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 168°. Der *Aethylester* schmilzt bei 197 bis 198°. Die Säure geht bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in *Tolylmethylanthranol*, Schmelzp. 117°, über, das sich an der Luft zu *Tolylmethyloxanthranol* oxydirt. Zur Darstellung des letzteren wird die Lösung des Anthranols in Eisessig mit Chromsäure erwärmt, hierauf das Product mit Wasser gefällt, und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet schwach gelblich gefärbte, mikroskopische Nadeln, Schmelzp. 207°. Beim Kochen des Anthranols mit Acetanhydrid entsteht die *Acetylverbindung* des Oxanthranols, rothe, mikroskopische Krystallwarzen, die von 50 bis 87° schmelzen. Durch Destillation des Oxyanthranols mit Zinkstaub wird *Tolylmethylanthracen* erhalten, gelbe, sehr

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 582. — [2]) Ann. Chem. 299, 286.

kleine Nadeln, Schmelzp. 191°. Salpetersäure führt das Ditolylphtalid in eine *Dinitroverbindung* über, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol wasserklare, glänzende, kurze, monokline Prismen darstellt, Schmelzp. 132°. Bei der Nitrirung mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure scheint *Octonitroditolylphtalid* zu entstehen, Schmelzp. 289°. Bei der Reduction mit Zinnchlorür geht das Dinitrophtalid in *Diamidoditolylphtalid* über, das aus Alkohol in flachen, klaren Prismen krystallisirt, Schmelzp. 192°. Das *Chlorhydrat* dieser Base schmilzt bei 280° unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Das *Sulfat* ist ebenfalls schwer löslich. Nach der Gattermann'schen Methode entsteht aus der Diamidoverbindung das *Dioxyditolylphtalid*, ein braunes Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. Die Oxydation des Ditolylphtalids wird am besten zunächst in essigsaurer Lösung mit Chromsäure begonnen und darauf für den in Natronlauge löslichen Theil mit Permanganat zu Ende geführt. Das Product der Oxydation ist die *Triphenylcarbinoltricarbonsäure*, die auch aus der Phenylditolylmethancarbonsäure mit Permanganat dargestellt werden kann. Aus Holzgeist krystallisirt die Säure in kleinen, weifsen Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind. Die Säure fängt bei 165° an zu schmelzen und geht bei höherer Temperatur unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das Lacton über, Schmelzp. 304°, das sich aber sehr leicht wieder in die Säure zurückverwandelt unter Wasseraufnahme. Die Basicität der Säure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge ermittelt. Das Salz, $C.(C_6H_4.COONa)_3.ONa$, verliert beim Kochen seiner wässerigen Lösung die Hälfte seines Natrons unter Bildung des Natronsalzes des Lactons. Bei der Auflösung der Säure in Natriumcarbonat entsteht das Salz $(C_6H_4COONa)_2.C.C_6H_4COOH.OH$, aus dem mittelst Silbernitrat das entsprechende Silbersalz gefällt wird. Der Aethylester der Säure konnte nicht erhalten werden, statt dessen aber der Ester des Lactons, farblose, derbe Krystalle, Schmelzp. 138 bis 139°. Phosphorchlorid zersetzt die Säure unter Bildung einer zähen, nicht krystallisirbaren Masse (Chlorür), die bei der Behandlung mit Natronlauge wieder in die ursprüngliche Säure übergeht und mit concentrirtem Ammon das *Triphenylcarbinoltricarbonsäureamid* liefert, das aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 309°. Durch Oxydation des Dinitroditolylphtalids in der oben bei dem Ditolylphtalid angegebenen Weise entsteht *Dinitrotriphenylcarbinoltricarbonsäure*, die aber in völlig reinem Zustande nicht isolirt werden konnte.

Kb.

H. Limpricht. Ueber die p-Toluyl-o-benzoësäure und ihre Derivate[1]). — Diese Säure wurde durch Einwirkung von Chloraluminium auf eine Mischung von Phtalsäureanhydrid und Toluol dargestellt. Bezüglich der Einzelheiten, die bei der Darstellung einzuhalten sind, um eine annähernd quantitative Ausbeute zu erzielen, mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Die p-Toluyl-o-benzoësäure krystallisirt bald mit 1 Mol. Wasser, bald ohne Wasser. Erstere schmilzt bei 96°, letztere bei 139 bis 140°, während Friedel und Crafts 146° angeben. Concentrirte Schwefelsäure führt die Säure in *β-Methylanthrachinon* über, Permanganat oxydirt dieselbe zu *Benzophenondicarbonsäure*, Salpetersäure bildet in der Kälte Nitrosäuren, concentrirtes Ammon und Zinkstaub verwandeln sie je nach der Dauer der Einwirkung in *Tolylphtalid* oder Methylbenzylbenzoësäure. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt die Säure in Benzoësäure und p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht p-Toluylphenylketon. Hierdurch ist die von Friedel und Crafts der Säure beigelegte Structur bewiesen:



Toluylbenzoësaures Baryum, $(CH_3C_6H_4.CO.C_6H_4COO)_2Ba.4.aq.$, bildet feine Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. *Toluylbenzoësäuremethylester*, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOCH_3$, bildet sich, wenn man die Säure in Holzgeist löst und mit wenig Schwefelsäure einige Stunden kocht. Man fällt hierauf mit Wasser aus und krystallisirt aus Holzgeist um, rhombische Tafeln, Schmelzp. 66°. Das *p-Toluyl-o-benzoylchlorür* wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Aether gelöste Säure. Das Chlorür bleibt nach Entfernung des Aethers und des Phosphoroxychlorids als schwach gelb gefärbtes Oel zurück. Feuchte Luft zersetzt es. Aus diesem Chlorid entsteht mit Toluol und Chloraluminium das Ditolylphtalid, dem hiernach nicht eine unsymmetrische, sondern eine symmetrische Structur zukommt. Die entwässerte Toluylbenzoësäure geht bei zweistündiger Digestion auf dem Wasserbade mit dem doppelten Gewicht Acetanhydrid in *p-Toluyl-o-benzoëacetanhydrid* über. Es bildet farblose Krystalle, Schmelzp. 102°. Beim Erhitzen des Doppelanhydrids auf 200° zersetzt es sich in Acetanhydrid, Phtalsäureanhydrid und ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel. Mit Benzol und Aluminiumchlorid erwärmt, liefert es *Phenyltolylphtalid*, Schmelzp.

---

[1]) Ann. Chem. 299, 300.

106°. Concentrirte Salpetersäure führt die p-Toluyl-o-benzoësäure in eine *Nitrosäure* über, die sich aus verdünntem Alkohol in kleinen, schwach gelblichen Krystallen ausscheidet, Schmelzp. 205°. Permanganat oxydirt diese Säure zu *Nitrobenzophenondicarbonsäure*. Mit Ammoniak und Zinkstaub erhitzt, geht sie in Amidotolylphtalid:

$$C_6H_4 . CH . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}, \quad C_6H_4 \text{ und } CH \text{ verbunden durch } CO > O$$

oder in Methylamidobenzylbenzoësäure, $CH_3 . C_6H_3 . NH_2 . CH_2 . C_6H_4 . COOH$, über. Beim Schmelzen der Nitrosäure mit Kalkhydrat entsteht Benzoësäure. Es folgt hieraus, dafs die Nitrogruppe in den Toluylrest eingetreten ist und der Säure demnach die Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \\ COOH \end{matrix}$$

zukommt. *Nitrotoluylbenzoësaures Baryum* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, glänzenden Krystallen, die in heifsem Wasser schwer löslich sind. Das *Chlorid*, $CH_3 . NO_2C_6H_3 . CO . C_6H_4COCl$, ist leicht mit Phosphorpentachlorid zu erhalten, es krystallisirt aus Benzol-Petroläther in büschelförmigen Nadeln, Schmelzp. 142°, und zersetzt sich erst beim Kochen mit Wasser. Das Chlorid, mit Toluol und Chloraluminium erwärmt, giebt ein dunkel gefärbtes Harz. Beim Erwärmen des Chlorids mit Alkohol entsteht der *Nitrotoluylbenzoësäureäthylester*, glänzende Blättchen, Schmelzp. 122°. Digerirt man das Chlorid mit concentrirtem Ammoniak, so bildet sich das in Wasser unlösliche *Amid*, das aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 200° Zersetzung erleiden. *Nitrotoluylbenzoëacetanhydrid* wird neben dem *Nitrotoluylbenzoësäureanhydrid* erhalten durch achtstündiges Erwärmen der Nitrotoluylbenzoësäure mit Acetanhydrid. Dasselbe stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, prismatische Krystalle dar, Schmelzp. 145 bis 146°. Bei 200° tritt Zersetzung in Acetanhydrid und *Nitrotoluylbenzoësäureanhydrid*, $CH_3 . NO_2 . C_6H_3CO . C_6H_4 . COO . CO . C_6H_4 . COC_6H_3 . NO_2 . CH_3$, ein, das aus Toluol in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 203°. Alkoholisches Kali zersetzt das Anhydrid beim Kochen in 2 Mol. Nitrotoluylbenzoësäure. Das Tolylnitrotolylphtalid konnte nicht erhalten werden beim Erwärmen des Anhydrids mit Toluol und Aluminium, es entstand dabei ein braunes Harz. Beim Eintragen der trockenen Toluylbenzoësäure in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure entstand ein Gemisch von Mono- und Trinitrosäure. Aus

der alkoholischen Lösung des Productes krystallisirt zuerst die Mononitrosäure aus, während aus der Mutterlauge die Trinitrosäure in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde. Durch Reduction der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhält man *Amido-p-toluyl-o-benzoësäure*, $CH_3 . NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . COOH$. Die Amidosäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen, Schmelzp. 163°. Das *Chlorhydrat* bildet kleine, farblose Krystalle. Das Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, farblosen Nadeln. *Kb.*

Fr. R. Japp u. G. Druce Lander[1]) machten Mittheilungen über die *Reduction der Desylenessigsäure* und die *Constitution der Pyroamarsäure von Zinin*[2]). Sie fanden, dafs die *Desylenessigsäure* bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Desylessigsäure übergeht. Wird sie (5 g) in Sodalösung und unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure mit 2,5 proc. Natriumamalgam (180 g) behandelt, erhält man neben Desylessigsäure noch das bei 112 bis 113° schmelzende *Lacton* der *β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure*, welches allein entsteht, wenn die Desylenessigsäure mit einem Ueberschufs von 2,5 proc. Natriumamalgam (400 g) behandelt wird. Bei der Reduction der Desylenessigsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht neben Desylessigsäure noch das von Klingemann[3]) beschriebene, bei 151,5° schmelzende Nadeln darstellende *Diphenylcrotolacton*, und bei der Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man, neben einer in geringer Menge entstehenden, bei 228 bis 230° schmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung, in schiefen, bei 96 bis 97° schmelzenden Tafeln krystallisirende *β-γ-Diphenylbuttersäure*, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)CH_2COOH$, deren Identität mit der von Zinin (l. c.) beschriebenen *Pyroamarsäure* festgestellt wurde. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird die Desylenessigsäure in *Desoxybenzoin* übergeführt, während die Desylenmalonsäure hierbei sich nicht verändert. *Wt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

D. Vorländer[4]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Alkylhydroresorcylsäuren*. Er stellte den *Phenylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{14}H_{14}O_4$, durch Behandeln von Benzalaceton mit

[1]) Chem. Soc. J. 71, 154. — [2]) JB. f. 1877, S. 813. — [3]) JB. f. 1892, S. 1991 f. — [4]) Ann. Chem. 294, 273.

Malonsäure-Methyläther und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dar. Das hier zur Verwendung kommende Benzalaceton wurde in der Weise gewonnen, dafs Benzaldehyd (100 g) in einer Mischung von Aceton (150 g) und Wasser (100 g) gelöst, die Lösung unter Abkühlung mit 10 proc. Natronlauge (50 ccm) versetzt, nach zwei- bis dreitägigem Stehen mit Essigsäure angesäuert, das überschüssige Aceton abdestillirt und das zurückbleibende Benzalaceton nach dem Trocknen im Vacuum destillirt wurde. Der Phenylhydroresorcylsäure-Methyläther krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol in Nadeln, schmilzt bei 162° und ist in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aether löslich. Der schon früher[1]) beschriebene *Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{16}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 143°. Durch Behandeln mit kalter alkoholischer Kalilauge, oder durch Kochen mit concentrirter Sodalösung, oder endlich durch Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung werden die beiden Ester zu Salzen der *Phenylhydroresorcylsäure* verseift, welche ebenso wenig wie die Säure selbst rein dargestellt wurden. Die *Phenylhydroresorcylsäure* ist eine zweibasische Säure, sie schmilzt unter Kohlensäureentwickelung gegen 100° und geht dabei in Phenylhydroresorcin über. Die o-Alkylderivate der Phenylhydroresorcinsäureester werden durch sechs- bis siebenstündiges Kochen der Säureester (30 g) mit absolutem Alkohol (100 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (10 ccm) gewonnen, sie werden durch Behandeln mit Natriumalkoholat und Jodmethylat oder Chloressigester in absolut alkoholischer Lösung nicht verändert. Die *O-Methylverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Methyläthers*, $C_{15}H_{16}O_4$, krystallisirt aus wässerigem Methylalkohol in glänzenden, bei 110 bis 111° schmelzenden Tafeln. Die *O-Aethylverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{17}H_{20}O_4$, destillirt unter 30 mm Druck bei 250 bis 260° unter Zersetzung. Die Alkylamide des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers entstehen beim acht- bis zehnstündigen Erhitzen des Esters (1 Thl.) mit 2 bis 4 Thln. Anilin, p-Toluidin u. s. w. im Wasserbade. Sie werden durch Behandeln des Reactionsproductes mit kalter verdünnter Salzsäure, oder durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Wasser vom Ueberschuss der Base befreit. Sie zeigen weder basische noch saure Eigenschaften, reagiren weder mit Hydroxylamin noch mit alkoholischem Ammoniak. Durch kalte alkoholische Kalilauge wird die Estergruppe

[1]) Ber. 27, 2054.

verseift, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure die Base abgespalten. Eisenchlorid giebt eine braune Färbung. Das *Anilid*, $C_{21}H_{21}O_3N$, krystallisirt in grofsen, bei 144 bis 145° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Aether weniger löslichen Prismen. Das *p-Toluid*, $C_{22}H_{23}O_3N$, bildet, aus siedendem Weingeist krystallisirt, farblose, bei 214° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Natriumalkoholat und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung wird es in das in Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton und Aether lösliche, gegen 70° schmelzende *Aethyltoluid*, $C_{24}H_{27}O_3N$, übergeführt. Das *p-Phenetidid*, $C_{23}H_{25}O_4N$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in concentrisch gruppirten, bei 168° schmelzenden Krystallen aus. Das Anilid und p-Toluid des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers gehen beim Behandeln mit 10 proc. alkoholischer Kalilauge und Zersetzen der so gebildeten Kaliumsalze mit verdünnter Schwefelsäure in die correspondirende Anilid- und Toluidsäure über. Die *Anilidsäure* ist in kaltem Alkohol leicht löslich, beim Erwärmen der Lösung entsteht unter Kohlensäureabspaltung das bei 240° schmelzende *Anilid des Phenylhydroresorcins*. In gleicher Weise zersetzt sich die *Toluidsäure* in das bei 215° schmelzende *Toluid des Phenylhydroresorcins*. Das beim Behandeln des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers in alkoholischer Lösung mit einer essigsauren Lösung von Semicarbazid gewonnene *Semicarbazon des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{16}H_{19}O_4N_3$, bildet bei 208° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther wenig lösliche Blätter. Das *Phenylhydrazon des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers* schmilzt analog den Angaben von Knövenagel[1]) bei 130° und nicht bei 74 bis 75°, wie Michael und Freer[2]) angeben. Das durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen des Säureesters (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) und der fünf- bis sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhaltene *Benzaldehydderivat des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{22}H_{20}O_4$, ist ein weifser, gegen 98° schmelzender, in Alkohol, Eisessig u. s. w. löslicher, in Alkalicarbonat unlöslicher Körper. Die durch Behandeln einer eiskalten Lösung von 1 Mol. Säureester in überschüssigem Natriumcarbonat mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid gewonnene *Diazobenzolchloridverbindung des Phenylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{21}H_{10}N_2O_4$, ist ein gelber, nach vorhergehender Bräunung und Zersetzung gegen 163° schmelzender Körper. Das

[1]) Ber. 27, 2343. — [2]) JB. f. 1891, S. 1922 ff.; siehe auch Ber. 27, 2127.

Nitril der Phenylhydroresorcylsäure, $C_{13}H_{11}O_2N$, erhält man in Gestalt des Natriumsalzes durch Einwirkung von Benzalaceton auf Natriumcyanessigsäure-Aethyläther. Das durch verdünnte Schwefelsäure aus der wässerigen Natriumsalzlösung ausgefällte *Nitril* krystallisirt aus Weingeist oder kochendem Methylalkohol und schmilzt nach vorhergehender Rothfärbung und Zersetzung bei etwa 180°. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther und Eisessig, etwas in kochendem Wasser und kaum in Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Nitril in Phenylhydroresorcin übergeführt. Die *O-Methylverbindung des Nitrils*, $C_{14}H_{13}O_2N$, welche beim Behandeln einer Mischung des Nitrils (60 g) mit Methylalkohol (350 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (35 ccm) entsteht, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 173°, reagirt nicht mit Eisenchlorid und ist in Natriumcarbonat oder Ammoniak unlöslich. Sie ist wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther, löslich in Aceton und Eisessig. Durch Behandeln mit Jodmethyl (40 g) und Natrium (3 g) in methylalkoholischer Lösung wird das O-Methylnitril (20 g) in das *Dimethylnitril*, $C_{15}H_{15}O_2N$, umgewandelt, welches bei 136° schmilzt, von Natronlauge nicht aufgenommen wird, in Essigäther, Eisessig, Benzol und Alkohol leicht, in Aether und kochendem Wasser weniger, in Petroläther und kaltem Wasser schwer löslich ist. Die alkoholische Lösung reagirt nicht mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit krystallisirter Soda (75 g) und Wasser (60 ccm) verwandelt sich das Dimethylnitril (15 g) in das *C-Methylnitril*, $C_{14}H_{13}O_2$, welches ohne vorhergehende Rothfärbung bei 174° schmilzt. Von der O-Methylverbindung unterscheidet es sich durch seine sauren Eigenschaften, durch seine Löslichkeit in Natriumcarbonat; im Gegensatze zu dem nicht methylirten Nitril ist es in alkalischer Lösung luftbeständig. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Das C-Methylnitril ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird Ammoniak abgespalten. Phenylhydroresorcin entsteht aber dabei nicht. Beim Behandeln des C-Methylnitrils mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure bildet sich Dimethylnitril; C-Methylnitril und Dimethylnitril verhalten sich demnach zu einander wie Säure und Ester. Ein *Hydroxylaminderivat des C-Methylnitrils*, wahrscheinlich von der Formel $C_{14}H_{17}O_3N_3$, erhält man beim Vermischen der alkoholischen Lösung des C-Methylnitrils mit wässeriger Hydroxylaminlösung im Ueberschufs. Es

ist in Wasser und kochendem Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Gasentwickelung gegen 155°. Das *Anilid des Nitrils*, $C_{19}H_{16}N_2O$, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 230°, löst sich in Alkohol, Eisessig und Aceton, kaum in Wasser, Aether und Benzol, hat weder basische noch saure Eigenschaften und reagirt nicht mit Eisenchlorid. Das *Dioxim des Nitrils*, $C_{18}H_{13}O_2N_3$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Tafeln, schmilzt unter Zersetzung bei 182°, verpufft beim Erhitzen über der Flamme und ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser, Aether und Benzol kaum löslich. Von Salzsäure und Natronlauge wird es aufgenommen, von Sodalösung nicht. Die *Verbindung des Nitrils mit Diazobenzolchlorid*, $C_{19}H_{15}O_2N_3$, schmilzt bei etwa 110° und ist in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich. Der bei der Condensation von Benzalaceton mit Oxalessigsäure-Aethyläther entstehende *Phenylhydroresorcyloxalester*, $C_{16}H_{16}O_5$, krystallisirt aus Weingeist in Blättchen und schmilzt bei 131°. Die sauer reagirende alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Das aus o-Chlorbenzaldehyd [1]) (10 g) durch Behandeln mit Aceton (25 g) in Gegenwart von 10 proc. Natronlauge (100 ccm) und Wasser (1 Liter) dargestellte *o-Chlorbenzalaceton*, welches ein farbloses, unter 30 mm Druck bei 189° siedendes Oel darstellt und beim Erwärmen mit Hydroxylaminlösung ein aus wässerigem Alkohol in glänzenden, weifsen, bei 117° schmelzenden Nadeln krystallisirendes, in Natronlauge und verdünnter Salzsäure, aber nicht in Natriumcarbonat lösliches *Oxim*, $C_{10}H_{10}ClNO$, giebt, liefert beim Kochen mit Natriummalonester den *o-Chlorphenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}O_4Cl$, welcher bei 142° schmilzt und in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid braun gefärbt wird. Der *p-Nitrophenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}NO_6 . C_2H_5OH$, durch Erhitzen von p-Nitrobenzalaceton (10 g) mit einer alkoholischen Lösung von Malonester (8,5 g) und Natrium (1,1 g) dargestellt, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallalkohol in kleinen, nahezu farblosen Prismen, schmilzt beim Eintauchen in ein Bad von 110° im Krystallalkohol, bei langsamem Erhitzen bei 140°, ist in Natriumcarbonat löslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Das nach dem Vorgange von Baeyer [2]) dargestellte *m-Nitrobenzalaceton*, welches aus Essigsäure in kleinen, bei 94 bis 95° schmelzenden Prismen krystallisirt und dessen *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, bei 155° schmilzt, giebt mit Natriummalon-

---

[1]) Vgl. H. Erdmann, JB. f. 1892, S. 1551. — [2]) Vgl. Baeyer u. Becker und Baeyer u. Drewsen, JB. f. 1883, S. 970 u. 971.

säureester den weifse, bei 163° schmelzende, keinen Krystallalkohol enthaltende Kryställchen darstellenden *m-Nitrophenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{15}H_{15}NO_6$. Der *Anisylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{18}O_5$, wurde einmal aus Anisalaceton[1]) und Natriummalonsäureester und dann auch aus p-Methoxyzimmtsäure-Aethyläther und Natriumacetessigester dargestellt. Er schmilzt bei 160°. Den *p-Methoxyzimmtsäureester* gewinnt man leicht durch Behandeln einer Mischung von Anisaldehyd und Essigsäure-Aethyläther mit Natriumdraht[2]). Er siedet unter 120 mm Druck bei 245° und schmilzt bei 48 bis 49°. Das *p-Phenetidid des Esters*, $C_{24}H_{27}O_5N$, krystallisirt aus Essigsäure und schmilzt bei 217°. Das aus Benzaldehyd (30 g) durch Behandeln mit Diäthylketon (45 g) in einer Lösung von 300 ccm Weingeist, 250 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Kalilauge gewonnene *Benzaldiäthylketon*, $C_{12}H_{14}O$, welches unter 20 mm Druck bei 163° siedet, bei 31° schmilzt und dessen *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}N_3O$, bei etwa 188° schmilzt; vereinigt sich mit Natriummalonsäureester zu dem aus Methylalkohol in kleinen, bei 185° schmelzenden Prismen krystallisirenden *Phenyldimethylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{15}H_{18}O_4$, dessen Lösung durch Eisenchlorid bräunlich gefärbt wird. Die aus dem Ester durch Verseifung mit kalter, alkoholischer Kalilauge entstehende zweibasische *Phenyldimethylhydroresorcylsäure* schmilzt unter Kohlensäureentwickelung gegen 100° und geht dabei in Phenyldimethylhydroresorcin über. Eisenchlorid färbt die wässerig alkoholische Lösung der Säure tief blauviolett. *Cinnamenylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{17}H_{18}O_4$, aus dem Cinnamenylvinylmethylketon, $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$[3]), und Natriummalonsäureester dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen Blättchen, schmilzt bei 138° und ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, in heifsem Eisessig und Benzol, weniger löslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. *Furylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{14}O_5$, aus Furfuralaceton und Natriummalonsäure-Aethyläther erhalten, schmilzt bei 102°. Der aus Mesityloxyd und *Natriummalonsäure*-Methyläther gewonnene *Dimethylhydroresorcylsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$, krystallisirt in langen, feinen Nadeln oder rundlichen Krystallaggregaten, schmilzt bei 102° und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett-

---

[1]) Vgl. Einhorn u. Grabfield, JB. f. 1887, S. 2077 ff. — [2]) Vgl. Classen, JB. f. 1890, S. 1883 f.; f. 1891, S. 1755 f. — [3]) Vgl. Diehl u. Einhorn, JB. f. 1885, S. 1303 f.

braun gefärbt. Das *p-Toluid des Dimethylhydroresorcylsäure-Methyläthers*, $C_{17}H_{21}O_3N$, entsteht beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen der Componenten mit etwas Alkohol im Wasserbade, schmilzt bei 147° und ist in Alkohol und Essigsäure löslich. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen, wohl aber von verdünnter Salzsäure. Der *Dimethylhydroresorcylsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{16}O_4$, wird zunächst als Oel erhalten, erstarrt aber nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum strahlig krystallinisch. Er schmilzt bei 75° und ist in Wasser weniger löslich, wie der Methyläther. Das durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit essigsaurer Semicarbazidlösung dargestellte *Semicarbazon des Dimethylhydroresorcylsäure-Aethyläthers*, $C_{12}H_{19}O_4N_3$, krystallisirt in rundlichen, weifsen Schuppen, schmilzt bei 212° und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther kaum löslich. *Wt.*

Das den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) patentirte *Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinkohlensäurederivaten* gründet sich auf die Thatsache, dafs beim Erhitzen von Brenzcatechincarbonat mit alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder secundäre Amidogruppen enthaltenden Verbindungen eine Addition stattfindet, wobei ein Phenylhydroxyl des Brenzcatechins regenerirt und der Rest der sich addirenden Verbindung an das Carboxyl gebunden wird, so dafs gemischte Kohlensäureester, bezw. Carbaminsäureester entstehen. Die so aus Aethyl- und Amylalkohol, Anilin, p-Phenetidin u. dergl. mehr zu erhaltenden neuen Verbindungen sollen Verwendung in der Medicin finden. Diamine, wie Aethylendiamin und Hydrazin, wirken in der Weise ein, dafs 2 Mol. Brenzcatechincarbonat sich an der Condensation betheiligen. *Wt.*

A. R. van Linge[2]) erhielt *Piperonylsäure durch Oxydation von Piperonal mittelst einer alkalischen Kaliumhypobromitlösung.* Die beste Ausbeute an Piperonylsäure erhält man beim dreiviertelstündigem Kochen von 200 g Piperonal mit einer Lösung von 240 g Aetzkali und 220 g Brom in 2 Liter Wasser unter gleichzeitigen Durchleiten eines Luftstromes und Ausfällen der Säure mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas concentrirter Natriumsulfitlösung (10 ccm) zur Entfernung des etwa freigewordenen Broms. Man erhält so 99 Proc. der theoretischen Ausbeute an Piperonylsäure vom Schmelzp. 227,5 bis 228,5°. Das *Silbersalz*, C_8H_5OAg, stellt kleine Nadeln, das *Thalliumsalz* sehr kleine Nadeln dar.

---

[1]) Patentbl. 18, 410; D. R.-P. Nr. 92535. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 44.

Ebenso wie Piperonal läfst sich auch Benzoëaldehyd auf diese Weise oxydiren. Die Oxydation des Phenanthrenchinons zu Diphensäure auf diesem Wege gelingt schon schwerer. Opiansäure läfst sich nicht durch Erhitzen mit alkalischer Kaliumhypobromitlösung zu Hemipinsäure oxydiren. Der *Piperonylsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_{10}O_4$, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Piperonylsäure mit Salzsäuregas dargestellt, bildet ein farbloses, bei 285 bis 287° siedendes, in Aether, Alkohol und Petroläther leicht, in Wasser fast nicht lösliches, zu einer krystallinischen, bei 18,5° schmelzenden Masse erstarrendes Oel. Die Krystalle, welche die Flächen ∞P, P, $\infty \bar{P} \infty$ zeigen, scheinen dem orthorhombischen Systeme anzugehören. Der Prismenwinkel beträgt 80° 15′. Der in analoger Weise gewonnene *Piperonylsäure-Methyläther*, $C_9H_8O_4$, krystallisirt in Nadeln oder anscheinend monoklinen Blättchen, welche bei 51,5° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 273 bis 274° sieden. Durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wird er in *Piperonylsäureamid*, $C_8H_7O_3N . H_2O$, übergeführt, welches anscheinend rhombische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bildet. Vorkommende Flächen sind: $0P$, $\infty \breve{P} \infty$, ∞P. Aus Alkohol krystallisirt das Piperonylsäureamid in rhomboëdrischen, bei 166° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer, in Petroläther nicht löslichen Tafeln, die sich fast ohne Veränderung sublimiren lassen. *Wt.*

S. Baude und A. Reychler[1]) berichteten über einige von ihnen dargestellte *Piperonalderivate*. Sie erhielten den *Methylendioxyzimmtsäure-Aethyläther* (*Methylenkaffeesäure-Aethyläther*), $C_6H_3(-CH{=}CH{-}COOC_2H_5, \overline{-O, -O-}CH_2)$, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Piperonal und Essigäther in gelblichen, bei 65 bis 68° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen und unter theilweiser Zersetzung gegen 317° destillirenden Nadeln. Durch Verseifung des Esters erhält man die schon bekannte *Methylenkaffeesäure*, welche bei 232° schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln bildet. Durch Behandeln des Methylenkaffeesäure-Aethyläthers in ätherischer Lösung mit Brom wird ein *Dibromid*, $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, gewonnen, welches in Alkohol und Aether lösliche, in Petroläther unlösliche, bei 84° schmelzende, doppelbrechende Blättchen darstellt und beim Kochen mit alkoholischem Kali in die *Methylendioxyphenylpropiolsäure*, $C_6H_3(-C{\equiv}C{-}COOH, \overline{-O, -O-}CH_2)$, übergeht. Dieselbe krystalli-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 616.

sirt in strohgelben, gegen 145° sich bräunenden und gegen 166° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und geht beim Erhitzen mit dem drei- bis vierfachen ihres Gewichts an Anilin auf 150 bis 160° unter Kohlensäureentwickelung in das *Methylendioxyphenylacetylen*, $C_6H_3(-C\equiv CH, -O, -O-CH_2)$, über, welches ein gelbliches Oel bildet, das in alkoholischer Lösung ammoniakalische Kupferchlorür- und ammoniakalische Silbernitratlösung fällt. *Wt.*

J. Plöchl und B. Mayer. Ueber Phenylglycerinsäure [1]). — Die Zimmtsäure kann auf dreierlei Weise in Phenylglycerinsäure übergeführt werden. Anschütz und Kinnicut [2]) erhielten sie aus Dibromhydrozimmtsäureester durch Vermittelung des Dibenzoats. Lipp [3]) beobachtete sie als ein Spaltungsproduct der Phenoxyacrylsäure und Fittig und Ruer [4]) stellten die Säure durch Oxydation der Zimmtsäure mit Kaliumpermanganat dar. Ungeachtet der abweichenden physikalischen Eigenschaften der in erstangeführter Weise erhaltenen Säure wurden sie alle als identisch angesehen, weil sie identische Dibenzoate lieferten. Die Verfasser haben durch genaues Studium und Darstellung verschiedener Derivate gezeigt, daſs zwei Phenylglycerinsäuren existiren, die stereoisomer sind, und zwar entspricht die Anschütz-Kinnicut'sche der Traubensäure, die Lipp-Fittig-Ruer'sche der Mesoweinsäure. Die erstgenannte Säure krystallirt aus Aether in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 120 bis 121° schmelzen. Ihr Phenylhydrazid schmilzt bei 177°. Wird sie in rauchende Bromwasserstoffsäure eingetragen, so bildet sich *Phenylbrommilchsäure*, $C_6H_5.CHBr.CH(OH).COOH$, welche bei 156 bis 157° schmilzt. Die β-Stellung des Bromatoms ergiebt sich daraus, daſs die Säure von warmem Wasser in Phenylacetaldehyd gespalten wird. Mit Essigsäureanhydrid giebt diese Phenylglycerinsäure ein bei 158° schmelzendes *Monoacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_5$. Die untersuchten Salze besitzen folgende Zusammensetzung: *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ca + 3H_2O$, *Zinksalz*, $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$, und *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu + 2H_2O$. Die nach Fittig-Ruer dargestellte Säure schmilzt bei 141 bis 142° und ist in absolutem Aether viel weniger löslich als die vom Schmelzp 120 bis 121°. Das *Phenylhydrazid* schmilzt bei 215° und die *Monoacetylverbindung* bei 93,5°. Die aus der Säure erhaltene *Phenylbrommilchsäure* unterscheidet sich von der vorgenannten nur durch den Schmelzpunkt, hier 164 bis 165°. Die Aetherlösung unter Ab-

[1]) Ber. 30, 1600—1614. — [2]) JB. f. 1879, S. 721. — [3]) JB. f. 1883, S. 1204. — [4]) JB. f. 1888, S. 1710.

kühlung mit Benzoylchlorid behandelt liefert diese Phenylglycerinsäure, ein *Dibenzoat*, welches bei 85° schmilzt, während der Dibenzoylester von Anschütz und Kinnicut bei 109° schmilzt und auch andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Folgende Salze wurden untersucht: *Zinksalz*, $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$, *Cadmiumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cd + 4H_2O$, und *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$. Nach der Lipp'schen Darstellungsmethode erhält man neben der bei 141° schmelzenden Säure reichlich bei 120 bis 121° schmelzende Phenylglycerinsäure, welche letztere von Lipp übersehen war. Wie Verfasser gezeigt haben, läfst sich die Säure vom Schmelzp. 120 bis 121° leicht spalten, sowohl mittelst der Strychninsalze als durch Pilze. Das Strychninsalz der rechtsdrehenden Säure ist krystallisirt und schwer löslich, das andere glasig. Die beiden Säuren schmelzen bei 166 bis 167° und zeigen die specifische Drehung $[\alpha]_D = +31,08$ und $-30,23$. In ihren krystallographischen Beziehungen entsprechen sie den activen Weinsäuren. Die bei Pilzvegetation erhaltene optisch active Lösung dreht nach links. Die bei 141° schmelzende Säure liefs sich dagegen nicht spalten. In Uebereinstimmung mit der angenommenen Isomerieart können die Säuren in einander übergeführt werden. Wird die bei 141° schmelzende Säure bei 150° benzoylirt, so entsteht beim Verseifen mit alkoholischem Kali glatt die niedriger schmelzende Säure. Andererseits läfst sich der Benzoylester dieser Säure durch Verseifen mit starker wässeriger Natronlauge zum gröfsten Theile in die höher schmelzende Säure überführen. Die Bildung, Eigenschaften und Verhalten der zwei Säuren entsprechen ganz den der Traubensäure und Mesoweinsäure, sowie der beiden Hydrobenzoine. Wenn die bei 141° schmelzende Säure der Mesoweinsäure entspricht, so läfst ihre Bildung durch Oxydation der Zimmtsäure auf eine malenoide Constitution bei dieser schliefsen.
Ht.

Das Verfahren von Geo. H. Weifs [1]) zur *Darstellung von Carbonyl-m-diamidosalicylsäure* beruht darauf, dafs die durch partielle Reduction der Dinitrosalicylsäure [2]) mit Schwefelammonium gewonnene Nitroamidosalicylsäure bei Gegenwart von Alkali mit Phosgen behandelt wird. Das aus dem Reactionsproduct mittelst Salzsäure ausgeschiedene Product schmilzt bei 263° und geht durch Reduction in eine in weifsen, bei 252° schmelzenden, in heifsem Wasser und Alkohol sehr wenig löslichen Nädelchen

---

[1]) Patentbl. 18, 40; D. R.-P. Nr. 90206. — [2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., 2, 1510.

krystallisirende Base über. Der Körper soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Wt.*

K. Thaether. Quantitativer und qualitativer Nachweis des Santonins in den Blüthenköpfchen von Artemisia maritima[1]). — Die Mängel der zur quantitativen Isolirung des Santonins von Flückiger und Ehlinger[2]) ausgearbeiteten Methode und die des Verfahrens von Dragendorff[3]) werden dargelegt und folgendes neues Verfahren empfohlen: Die grob gepulverten Flores cinae werden 12 bis 18 Stunden im Soxlet mit Aether extrahirt. Durch Kochen des Extractes mit Kalkmilch und Filtriren wird das lösliche santoninsaure Calcium von den meist unverseift bleidenden Harzen nahezu getrennt, der Rest des Harzes und Farbstoffs wird durch Aufkochen des stark concentrirten Filtrats mit Aluminiumacetat entfernt. Hierauf wird zur Bindung der Essigsäure mit Magnesia vermischt und die bei 105° zu Staub getrocknete Masse mit wasserfreiem Aether abermals extrahirt. Der Aether hinterläfst beim Verdampfen blofs spurenweise verunreinigtes Santonin, das gewogen wird. Drei Sorten Flores cinae lieferten 2,26, 2,43, 2,78 Proc. Santonin. Verfasser bespricht auch das von Kippenberger[4]) herrührende, von H. Thoms[5]) jüngst auf die Bestimmung von Santonin ausgedehnte Verfahren und kommt zu dem Schlufs, dafs dasselbe zur Extraction schon gelösten Santonins gute Dienste leisten mag, aber zur Isolirung von ungelöstem Santonin (aus Speiseresten etc.) nicht verwendet werden kann, da Santonin in einer Lösung von Glycerin-Tannin fast unlöslich ist. Für den qualitativen Nachweis von Santonin empfiehlt Verfasser zwei bis drei Tropfen einer mittelst Alkohol erhaltenen Lösung in einer flachen Porcellanschale mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure zu versetzen, wobei keine Färbung auftreten darf, hierauf sechs Tropfen einer alkoholischen Furfurollösung zuzufügen und auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es entsteht eine tief purpurrothe Färbung, die im Laufe zweistündigen Erwärmens über Carmoisinroth in Violett und Dunkelblau übergeht, bis endlich eine schwarze Fällung entsteht. Bei fast allen sonstigen Substanzen, die mit Furfurol und Schwefelsäure Färbungen liefern, ist diese nur vorübergehend. Langanhaltende liefern nur α- und β-Naphtol, Veratrin, Picrotoxin und Piperin. Diese können aber nicht mit der Färbung des Santonins verwechselt werden. (Die grüne,

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 401—413. — [2]) JB. f. 1886, S. 1826. — [3]) Qual. u. quant. Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen 1882, S. 148. — [4]) Zeitschrift anal. Chem. 34, 294—346. — [5]) JB. f. 1896, S. 2294.

blau werdende Färbung des Piperins ist nach Verfasser für dieses Alkaloid äufserst charakteristisch.) *Bl.*

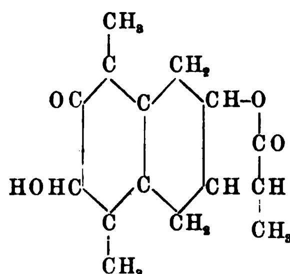
Adam Jaworowsky. Eine neue Reaction auf Santonin[1]. — *Santonin* in concentrirter, erwärmter Schwefelsäure gelöst, giebt auf tropfenweisen Zusatz einer Auflösung von Cersulfat in Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung; beim Verdünnen der abgekühlten Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Schüttelt man diese verdünnte Flüssigkeit mit Carbolsäure, so färbt sich diese roth, schüttelt man mit Aether, so tritt Entfärbung ein, schüttelt man mit Amylalkohol, so färbt sich dieser braun, und wenn man nach Entfernung der wässerigen Flüssigkeit Phosphortrichlorid zusetzt, so nimmt der Amylalkohol eine violette Färbung an. *Ld.*

M. Jaffé. Ueber Oxysantonine und ihre Entstehung im Thierkörper nach Darreichung von Santonin[2]. — Grofse Hunde erhielten bei Fleischfütterung längere Zeit täglich 1 bis 2 g Santonin. Ihre Urine wurden eingedampft, mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Aether geschüttelt. Aus dem Aether wurde 5 bis 6 Proc. des verfütterten Santonins als *α-Oxysantonin*, $C_{15}H_{18}O_4$, gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, die bei 286° schmelzen, ist optisch linksdrehend. Durch Kochen des α-Oxysantonins mit verdünnter Natronlauge entsteht die *α-Oxysantoninsäure*, welche schwächer als das Santonin, viel stärker aber als die Santoninsäure die Polarisationsebene nach links dreht. Das α-oxysantoninsaure Baryum, $(C_{15}H_{19}O_5)_2Ba$, wurde amorph erhalten. Mit verdünnten Alkalien wird das α-Oxysantonin nicht angegriffen, mit Barytwasser wird es zerstört. Es verhält sich gegen oxydirende Substanzen ganz ähnlich, wie das Santonin. Bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt es ein Reductionsproduct, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $C_{15}H_{20}O_4$. Aus dem Aetherextract des Kaninchenharns wurde ein zweites Santoninderivat, das β-Oxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4$, erhalten. Es schmilzt bei 128 bis 131°. Beim Schmelzen verwandelt es sich in eine gelbe Substanz, die sich in verdünnter Natronlauge mit rother Farbe löst, die beim Ansäuern wieder in Gelb übergeht. Dieser gelbe Stoff ist dem bekannten gelben Farbstoff sehr ähnlich, welcher im Harn nach Santoningebrauch auftritt. — Das von E. Merck aus Artemisia maritima erhaltene

[1] Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 559—560. — [2] Zeitschr. physiol. Chem. 22, 538—555.

Artemisin besitzt die Zusammensetzung eines Oxysantonins, unterscheidet sich aber von dem letzteren durch seine Eigenschaften.
Wr.

D. Lo Monaco. Sulla formola di costituzione dell' ossisantonina[1]. — Das von Jaffé[2]) aus dem Harn von Hunden, die mit Santonin gefüttert waren, abgeschiedene *Oxysantonin* enthält noch die Lactongruppe des Santonins; Lo Monaco wollte nun die Rolle der beiden anderen Sauerstoffatome ermitteln. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das α-Oxysantonin erhielt er das Phenylhydrazon desselben von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3 : N.NHC_6H_5$, ferner durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Oxysantonin das *Acetyl-α-oxysantonin*, $C_{15}H_{17}O_4.CO.CH_3$. Für das Oxysantonin wird folgende noch durch weitere Untersuchungen zu stützende Constitutionsformel aufgestellt:



Ld.

John Procházka[3]) wies darauf hin, dafs bei Einhaltung der richtigen Bedingungen Naphtalin sich mittelst Kaliumpermanganat fast quantitativ zu Phtalonsäure und diese zu *Phtalsäure* oxydiren läfst. Am besten gelingt die Oxydation des Naphtalins mittelst Kaliumpermanganat beim Siedepunkte des Wassers, und so lange man davon absieht, alles Naphtalin zu oxydiren, erhält man durch die folgende Oxydation der gebildeten Phtalonsäure in saurer Lösung mit Mangansuperoxyd ausgezeichnete Ausbeuten an Phtalsäure. Das überschüssige Naphtalin ist leicht zu trennen. Wie weit die Oxydation des Naphtalins sich führen läfst, ist jedenfalls von der Wirksamkeit der Rührvorrichtung abhängig, welche für eine möglichst feine Vertheilung des geschmolzenen Naphtalins in dem siedenden Wasser zu sorgen hat.
Wt.

Das der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 87—95. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 30, 3108.

hafen a. Rh.[1]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Phtalsäure und Sulfophtalsäuren aus Naphtalin oder Naphtalinderivaten* beruht darauf, dafs beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure auf ca. 200° ein Zerfall des Naphtalinmoleküls stattfindet und die Schwefelsäure dann oxydirend wirkt, wodurch *Phtalsäure* und *Sulfophtalsäuren* neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser entstehen. Dem Naphtalin analog verhalten sich auch seine Derivate (Naphtalinsulfosäuren, α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, Nitronaphtalin und deren Sulfosäuren). Schliefslich kann man auch unter Zusatz einer Metallverbindung arbeiten. Soll Phtalsäure in vorwiegender Menge erhalten werden, so wird empfohlen, das in dieser Richtung am günstigsten wirkende Quecksilbersulfat, oder auch Quecksilber selbst, oder auch durch Schwefelsäure zerlegbare Quecksilberverbindungen bei der Reduction hinzuzugeben und die Temperatur bis über 300° bezw. bis zum völligen Abdestilliren der Schwefelsäure zu steigern. *Wt.*

R. Meyer und A. Jugilewitsch[2]) stellten einige *Ester der Phtalsäure und der Tetrachlorphtalsäure* dar, und wurden dabei die mittelst der Silbersalze einerseits und mittelst der Chloride andererseits dargestellten neutralen Ester als durchaus in allen Fällen völlig identisch gefunden. Sie erhielten den *neutralen phtalsauren Benzyläther*, $C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)_2$, einmal durch Einwirkung von Benzyljodid auf phtalsaures Silber und ferner durch Behandeln von Phtalylchlorid mit Natriumbenzylat in farblosen, dicken, bei 42 bis 43° schmelzenden, in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht, in Weingeist schwieriger, in Ligroin und Petroleumbenzin sehr wenig, in Wasser nicht merkbar löslichen Prismen. Bei Anwendung des Benzyljodids in feuchtem Zustande erhält man neben dem neutralen auch den *sauren phtalsauren Benzyläther*, $C_6H_4(-COOH, -COOCH_2C_6H_5)$, in hübschen, bei 102 bis 104° schmelzenden, in Alkohol weit leichter, wie der neutrale Ester, löslichen Prismen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sowohl der neutrale als auch der saure Ester zu Phtalsäure und Benzylalkohol verseift. Der in analoger Weise aus p-Nitrobenzylchlorid und phtalsaurem Silber und aus p-Nitrobenzylalkohol und Phtalylchlorid gewonnene *neutrale phtalsaure p-Nitrobenzyläther*, $C_6H_4[COOCH_2C_6H_4(NO_2)]_2$, krystallisirt aus Benzol in langen, bei 154 bis 155° schmelzenden, in heifsem Ligroin, Eisessig, Benzol und Amylalkohol ziemlich leicht, in Alkohol sehr

---

[1]) Patentbl. 18, 205; D. R.-P. Nr. 91202. — [2]) Ber. 30, 780.

schwer löslichen Nadeln. Der *neutrale phtalsaure Cetyläther*, $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$, einmal aus phtalsaurem Silber und Cetyljodid, und ferner aus Phtalylchlorid und Natriumcetylat dargestellt, bildet feine, in Aceton, Essigäther und Methylalkohol leicht lösliche, bei 42 bis 43° schmelzende Nädelchen. Der aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Benzyljodid und ebenso aus dem nach den Angaben von Graebe[1]) dargestellten Tetrachlorphtalylchlorid und Natriumbenzylat erhaltene neutrale *tetrachlorphtalsaure Benzyläther*, $C_6Cl_4(COOCH_2C_6H_5)_2$, stellt, aus Holzgeist krystallisirt, lange, farblose, bei 92 bis 93° schmelzende Nadeln dar. Bei der Einwirkung von freiem Benzylalkohol neben dem Natriumbenzylat auf das Tetrachlorphtalylchlorid entsteht neben dem neutralen auch der bei 130 bis 131° schmelzende *saure tetrachlorphtalsaure Benzyläther*, $C_6Cl_4(-COOH, -COOCH_2C_6H_5)$. Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid und ferner auch aus Tetrachlorphtalylchlorid und Natrium-p-nitrobenzylat in Benzollösung wurde der *neutrale tetrachlorphtalsaure p-Nitrobenzyläther*, $C_6Cl_4[COOCH_2C_6H_4(NO_2)]_2$, in langen, bei 179 bis 180° schmelzenden Nadeln erhalten. Der endlich aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Cetyljodid und ebenso aus Tetrachlorphtalylchlorid und Natriumcetylat gewonnene *neutrale tetrachlorphtalsaure* Cetyläther, $C_6Cl_4(COOC_{16}H_{33})_2$, krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 49 bis 50°. *Wt.*

M. Rogow. Ueber einige Anilide der Phtalsäure[2]). — Einige noch nicht beschriebene Anilide der Phtalsäure wurden dargestellt, indem Phtalylchlorid in die alkoholische, stark gekühlte Lösung der Basen eingtröpfelt wurde. Die Menge der Base wurde so gewählt, dafs die bei der Reaction sich entwickelnde Salzsäure gebunden werden konnte. *Phtalanilid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . (NHC_6H_5)_2$, schmilzt bei 231° unter Zersetzung, ist sehr schwer löslich in Chloroform und Aether, ebenso in Alkohol, Benzol und Aethylacetat in der Kälte. Aus der heifs gesättigten Lösung in den letztgenannten Medien scheidet es sich beim Erkalten in Flocken aus, die aus Nädelchen bestehen. Beim Kochen des Körpers mit Essigsäure entsteht Phtalanil. — *Phtalpseudocumidid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . [NH . C_6H_2(CH_3)_3]_2$, schmilzt bei 227°, krystallisirt in Nädelchen, ist in Chloroform mäfsig, in Aether schwer löslich, ebenso in Alkohol, Benzol und Aethylacetat in der Kälte. *Dimethylphtalanilid*, $C_6H_4 . C_2O_2 . [N(CH_3)C_6H_5]_2$, schmilzt bei 177 bis 177,5°, bildet Nadeln, welche in Chloroform, Aether, Benzol, Aethylacetat

[1]) JB. f. 1887, S. 2025 ff. — [2]) Ber. 30, 1442—1443.

und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwierig löslich sind. *Hr.*

M. Rogow. Ueber Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester[1]). — *Bernsteinsäure-Eugenolester*, $C_{24}H_{26}O_6$, entsteht beim Erwärmen von *Succinylchlorid* (11 g) und *Eugenol* (22 g) bei Wasserbadtemperatur; er schmilzt bei 89,5 bis 90° und krystallisirt aus heifsem Eisessig in Prismen. Beim Erwärmen mit Anilin geht der Ester in *Succinanilid*, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in *Succinylphenylhydrazid* über. — *Phtalsäure-Eugenolester*[2]) läfst sich durch Erwärmen von *Phtalylchlorid* (10 g) mit Eugenol (16 g) erhalten. Er krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 98,5 bis 99°, wird durch Anilin in *Phtalanil* übergeführt, durch Phenylhydrazin dagegen nicht verändert. *Se.*

R. Nietzki u. Ed. Burckhardt. Ueber chinoide Derivate des Phenolphtaleïns[3]). — Phenolphtaleïn liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl in alkalischer Lösung den farblosen lactoiden Diäthyläther[4]). Zur Darstellung eines chinoiden Aethers wurde zunächst der Carboxylester des Phenolphtalins[5]) nach folgendem Verfahren hergestellt. Phenolphtalin wurde in viel Alkohol gelöst, die Lösung dann unter Kühlung mit Salzsäure gesättigt und einige Tage der Ruhe überlassen. Hierauf wurde drei bis vier Stunden erwärmt, die Flüssigkeit etwas eingedampft und der Rückstand auf Eis gegossen. Die ausgeschiedene körnige Masse wurde mit Aether aufgenommen und die Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Ester bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 156 bis 158°, und ist in Alkali löslich, in Soda aber unlöslich. Die Versuche, diesen Ester durch Oxydation in den chinoiden Ester zu verwandeln, waren erfolglos[6]). Dagegen gelang diese Ueberführung sehr leicht bei dem bromirten Aether. Der *Tetrabromphenolphtalinäther* entsteht, wenn man Brom (Ueberschufs ist belanglos) zur Lösung des Phtalinesters in Eisessig hinzufügt; derselbe krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln, Schmelzp. 163°. Das *Diacetylderivat* schmilzt bei 231°. Dieser bromirte Aether löst sich in Alkali farblos auf, in dieser alkalischen Lösung tritt auf Zusatz von Ferricyankalium sofort tiefblaue Färbung ein. Einige Stunden nach Zusatz der berechneten Menge des Oxydationsmittels er-

---

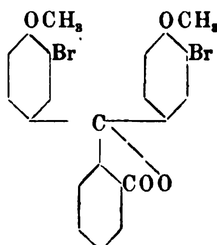
[1]) Ber. 30, 1795. — [2]) Schon früher von Thoms, JB. f. 1891, S. 2560. dargestellt. — [3]) Ber. 30, 175. — [4]) Ber. 28, 3258; 29, 158; Compt. rend. 120, 296. — [5]) JB. f. 1892, S. 1540. — [6]) Ber. 28, 3260.

starrt die Masse zu einem Brei von blauen Flocken, die das Kaliumsalz des *chinoiden Tetrabromphenolphtaleïnesters* darstellen. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt oder es krystallisirt nach Zusatz einer mäſsigen Menge Wasser in grün schillernden Nadeln aus. Die blaue Lösung des Salzes wird durch Säuren gelb gefärbt. Verdünnte Säuren verseifen auſserdem beim Kochen sehr leicht den Ester, wobei das Tetrabromphenolphtaleïn entsteht. Der freie Ester, der aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure abgeschieden und der Reactionsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol entzogen wird, krystallisirt aus Benzol in gelben, benzolhaltigen Nadeln, die beim Trocknen unter Verwitterung eine dunkelrothe Farbe annehmen. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in dunkelrothen Prismen. Schmelzp. 210 bis 215°. Der Ester vermag Wolle und Seide rein blau zu färben. Aus dem Silbersalz, das aus dem Kaliumsalz mit Hülfe von Silbernitrat gewonnen wurde, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl der *Diäthyläther*, der aus Ligroin in schwefelgelben Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 150 bis 151°, und in Wasser und Alkali unlöslich ist. Beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure wird der Diäthyläther partiell verseift und in den *Monoäthyläther* übergeführt, farblose Nadeln, Schmelzp. 237°, die sich in Alkali ohne Färbung lösen. Verfasser sehen diesen Aether als den lactoiden Hydroxyläther an, weil er verschieden ist von dem isomeren Carboxyläther und weil die alkalische Lösung farblos ist. Für diese Annahme spricht ferner die Leichtigkeit, mit der aus dem Aether eine *Acetylverbindung* entsteht. Schmelzp. 110 bis 111°. Das Tetrabromphenolphtaleïn liefert bei der Behandlung mit Alkali und Bromäthyl keine der genannten Verbindungen, sondern einen farblosen *Diäthyläther*, Schmelzp. 175°, den die Verfasser als *lactoiden* Diäthyläther ansehen. Den Schluſs der Mittheilung bildet eine theoretische Betrachtung über die erlangten Ergebnisse. *Kb.*

Ernesto Grande. Ueber den Dibromdimethyläther des Phenolphtaleïns [1]). — Verfasser hat den früher [2]) durch Einwirkung von Brom auf den lactoiden Dimethyläther des Phenolphtaleïns erhaltenen Dibromäther synthetisch dargestellt durch Condensation von o-Bromanisol und Phtalylchlorid mittelst Aluminiumchlorid. Es ist damit der Beweis erbracht für die folgende Constitution des Dibromäthers:

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 67. — [2]) JB. f. 1896, S. 1320.



Der Aether schmilzt bei 160 bis 161°. 100 Thle. Benzol lösen bei 17° 16,4 bis 17,2 Thle. der Verbindung. Bei der Behandlung des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine bei 220 bis 230° in gelben Nadeln sublimirende Substanz, die noch Brom enthält und die Eigenschaft eines Oxyanthrachinons besitzt. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff, $D = 1{,}68$, auf den Dibromäther wurde eine Substanz erhalten, die sich in Alkalien mit derselben Farbe löst wie Phenolphtaleïn und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen wird. Es stellt ein krystallinisches Pulver dar, das sich in H_2O und Alkohol farblos löst, Schmelzp. 90 bis 100°. Die Lösung der Substanz in warmer, 10 proc. Sodalösung giebt beim Abkühlen einen Niederschlag, der ein Natriumsalz zu sein scheint. Nach den Analysenresultaten, die weder für das Bibromphtaleïn, $C_{20}H_{12}Br_2O_4$, noch für den Monoäther, $C_{21}H_{14}Br_2O_4$, stimmen, vermuthet Verfasser in der Substanz eine Mischung zweier Verbindungen. *Kb.*

Frédéric Reverdin. Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt[1]. — Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Nitroderivate des Fluoresceïns hat Verfasser gelbe Farbstoffe erhalten. Dieselben enthalten wahrscheinlich an Stelle des Sauerstoffs im Fluoresceïn eine Imidgruppe. Einerseits wurden verwendet Ammoniak, Monoäthylamin, Anilin, p-Toluidin, andererseits Dinitrofluoresceïn, das aus 1-2-3-Nitrophtalsäure und Resorcin entstehende Nitrofluoresceïn und ferner die Nitroderivate des Dichlor- und Tetrachlorfluoresceïns. Zur Darstellung des Farbstoffs wurden in einem durch Eiswasser gekühlten Gefäſse 100 g Dinitrofluoresceïn mit 100 g Wasser gemischt und hierauf unter Umrühren 75 ccm 21 proc. Ammoniak hinzugefügt. Es tritt sofort klare Lösung ein und die Temperatur steigt auf 35 bis 40°. Nach einigen Stunden erstarrt die Mischung zu einer festen Masse, die, zunächst mit 125 ccm Salzlösung behandelt, dann abgesaugt wird. Der Rückstand ist das

[1]) Ber. 30, 332; Bull. soc. chim. [3] 17, 416; Arch. ph. nat. [4] 3, 382.

Ammonsalz des Farbstoffs. Das Salz wird zunächst zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure nach dem Waschen und Trocknen einige Stunden mit Aceton digerirt. Nach dem Abfiltriren des letzteren wird die Säure getrocknet und dann in das in Wasser leicht lösliche Natronsalz verwandelt. Ausbeute 70 g des Natronsalzes. In den Mutterlaugen bleibt ein orangerother Farbstoff zurück, der durch Bromiren in einen rothen, scharlachartigen Farbstoff übergeht. Das Natronsalz des Dinitrofluoresceïngelbs bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, gelbrothe Blättchen; die freie Säure gelbe Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die siedende alkoholische Lösung der Säure entsteht ein krystallisirbarer, gelber Aether, dessen Natriumsalz ebenfalls gut krystallisirt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade gelb. Die Färbungen sind im Gegensatz zu denen des Dinitrofluoresceïns lichtbeständiger. Bei den anderen Nitroderivaten des Fluoresceïns verläuft die Reaction in ähnlicher Weise und unter Bildung ähnlicher Producte. Wird das Ammoniak indessen durch Anilin ersetzt, so mufs die Reaction durch Erwärmen auf 120° unterstützt werden. Auch das Tetranitrofluoresceïn [1]) wurde in den Kreis der Untersuchung hineingezogen. Dasselbe reagirt jedoch mit Ammoniak nicht unter den bei Dinitrofluoresceïn angegebenen Bedingungen, dagegen entsteht daraus mit Kalihydrat ein gelber, sehr lichtempfindlicher Farbstoff. *Kb.*

G. P. Monnet u. Chartier. Verbesserungen an der Fabrikation von Farbstoffen (Anisoline). La Société Chimique des Usines du Rhône. Engl. Pat. Nr. 21198 [2]). — Dieses Verfahren bezweckt die Darstellung von alkylirten Rhodaminen durch Umwandlung der letzteren in ihre Säurechloride, die nun mit Alkoholen unter Bildung von Aethern oder Estern reagiren. Zu diesem Zweck werden die Rhodaminsalze in indifferenten Flüssigkeiten suspendirt und mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Nach der heftigen Reaction wird noch einige Zeit am Kühler gekocht und dann das Phosphorchlorid durch Destillation entfernt. Die Rhodaminchloride bleiben als harzige, braunrothe Masse mit grünlichem Reflex zurück. Ein reineres Product wird erhalten, wenn die Reaction in der Kälte vor sich geht und das Product mit Toluol gefällt wird. Zur Ueberführung in ein Anisolin wird das gepulverte Product mit absolutem Alkohol gekocht, bis es gelöst ist. Nach dem Abdestilliren des Alkohols

---

[1]) Ann. Chem. **183**, 33. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 795.

kann das zurückbleibende krystallinische Product zwecks Reinigung durch Lösen in salzsäurehaltigem Wasser in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres mit Salz gefällt werden. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Anisolinsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 94398[1]). — Die Ester der Di- und Trialkylrhodamine (Anisoline) lassen sich mit Hülfe von anhydridhaltiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfosäuren verwandeln, die mit ähnlichen Färbeeigenschaften ausgestattet sind wie die Rhodaminsulfosäuren. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Rhodamindialkylamiden. D. R.-P. Nr. 94237[2]). — Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Tetraalkylrhodamin entsteht ein Product, das bei der Behandlung mit aliphatischen secundären Basen in werthvolle Farbstoffe vom Charakter der Rhodaminester übergeht. Die Farbstoffe sind als Amide aufzufassen. Dieselben lösen sich in Wasser mit violettrother Farbe und rother Fluorescenz. Kohlensaure Alkalien lösen die Farbstoffe unverändert, während freie Alkalien in der Wärme eine Spaltung in das Amin und das Rhodamin herbeiführen. *Kb.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Rhodamindialkylamiden. D. R.-P. Nr. 94854[3]). — Dialkylrhodamine lassen sich in derselben Weise wie Tetraalkylrhodamine durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und weiter mit Dialkylaminen in werthvolle Farbstoffe vom Charakter der Rhodaminester überführen. Dieselben sind als Dialkylamide aufzufassen. *Kb.*

Chemische Fabrik Bindschedler, Basel. Darstellung neuer Farbstoffe aus der Gruppe der Phtaleïne. Franz. Pat. Nr. 266985[4]). — Die Dialkylamidooxybenzoësäuren, sowie deren Alkyläther lassen sich mit aromatischen Basen oder Phenolen unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid oder Schwefelsäure zu Farbstoffen condensiren, die sowohl die animalische wie die vegetabilische Faser gelb bis roth färben. Als Basen können verwendet werden: Aniline, o- und p-Toluidin, Xylidin, Anisidin, Naphtylamin, Phenylmethylpyrazolon, Antipyrin etc., als Phenole p-Amido-o-kresol, o-Amido-p-kresol, Resorcin. *Kb.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus Diresorcin und

---

[1]) Patentbl. 18, 836. — [2]) Daselbst, S. 801. — [3]) Daselbst, S. 865; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 94237; vgl. Patentbl. 18, 801 und vorstehendes Ref. — [4]) Chemikerzeit. 21, 944.

Phtalsäureanhydrid. D. R.-P. Nr. 90341[1]). — Es werden Phtalsäureanhydrid und Diresorcin, Schmelzp. 219°, bei Gegenwart eines Condensationsmittels auf 160° erhitzt. Das Natriumsalz des Farbstoffs löst sich leicht in heifsem Wasser, färbt Wolle in essigsaurem Bade in feurig blaurothen Tönen an und giebt mit Chromsalzen Lacke. *Kb.*

Paul Fritsch. Verfahren zur Darstellung von Rhodaminsulfosäuren der m-Alkyloxyphtalsäuren. D. R.-P. Nr. 91604[2]). — Die aus den Alkyloxyphtalsäuren hergestellten Alkyloxyphtalsäuretetraalkylrhodamine werden sulfirt. Die Producte färben Wolle in saurem Bade etwas stärker an, als die Rhodamine. Dagegen sind sie zum Färben tannirter Baumwolle nicht verwendbar. *Kb.*

P. Fritsch[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Condensationsproducte des Chlorals mit den alkylirten m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäureestern und eine Synthese von Mono- und Dialkyloxyphtalsäuren.* Die bei den Versuchen zur Verwendung kommenden m-Alkyloxy- und s-Dialkyloxybenzoësäureäther wurden in der Weise dargestellt, dafs die in bekannter Weise erhaltenen Ester der m-Oxy- und s-Dioxybenzoësäure mit der berechneten Menge Methyljodid bezw. Aethylbromid, sowie mit der berechneten Menge einer titrirten (etwa 20 Proc. Aetzkali enthaltenden) äthylalkoholischen Kalilösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht, der nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser versetzte Rückstand mit Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten der mit Wasser und Natronlauge gewaschenen ätherischen Lösung hinterbleibende Oel im luftverdünnten Raume fractionirt destillirt wurde. Die so gewonnenen Ester zeigen unter 50 mm Druck folgende Siedepunkte und die Schmelzpunkte: der *m-Methoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 163°; der *m-Aethoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 172 bis 173°; der *s-Dimethoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 199 bis 200° und schmilzt bei 26 bis 27°; der *s-Diäthoxybenzoësäure-Aethyläther* siedet bei 212° und schmilzt bei 19 bis 20°. Die Condensation dieser Ester mit Chloralhydrat geschah in der Weise, dafs zu dem Gemisch der äquivalenten Mengen von Ester und Chloralhydrat Schwefelsäure (etwa das fünffache Gewicht vom angewandten Ester) und zwar zur Condensation der monosubstituirten Ester concentrirte und zur Condensation der disubstituirten Ester eine durch Mischen von 90 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure mit

[1]) Patentbl. **18**, 105. — [2]) Daselbst, S. 289. — [3]) Ann. Chem. **296**, 344.

10 Gew.-Thln. Wasser erhaltene Schwefelsäure, ohne zu kühlen, hinzugefügt wurde. Die auf solche Weise entstehenden substituirten Trichlormethylphtalide krystallisiren aus Aether in schönen, glasglänzenden Prismen, lassen sich ferner auch aus Methylalkohol und Chloroform krystallisiren, und das so gewonnene *5-Methoxytrichlormethylphtalid* schmilzt bei 135°, das *5-Aethoxytrichlormethylphtalid* bei 118°, das *3-5-Dimethoxytrichlormethylphtalid* bei 125° und endlich das *3-5-Diäthoxytrichlormethylphtalid* bei 113°. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalilösungen gehen diese Trichlormethylphtalide in die entsprechenden Phtalidcarbonsäuren über, welche in Benzol nicht, in kaltem Wasser schwer, in Aether, Chloroform und Benzol mäfsig, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind und aus verdünntem Alkohol und Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisiren. Die durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säuren dargestellten Methyläther bilden, aus Methylalkohol oder Benzin krystallisirt, farlose Nadeln. Die so erhaltene *5-Methoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 169 bis 170°, ihr *Methyläther* bei 95°; die *5-Aethoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 128°, ihr *Methyläther* bei 79 bis 80°; die *3-5-Dimethoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 183°, ihr *Methyläther* bei 142 bis 143°; die *3-5-Diäthoxyphtalidcarbonsäure* schmilzt bei 172 bis 173°, ihr *Methyläther* bei 108°. Durch Erhitzen auf 180 bis 185° gehen diese Phtalidcarbonsäuren in die entsprechenden substituirten Phtalide über, von denen die monoalkyloxysubstituirten aus alkoholischer Lösung in farblosen, die dialkyloxysubstituirten in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisiren. Die monosubstituirten Phtalide sind in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslich; die disubstituirten sind auch in heifsem Wasser schwer und nur in Alkohol leichter löslich. Die Benzollösung des 3-5-Diäthoxyphtalids zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das auf diese Weise dargestellte *5-Methoxyphtalid* schmilzt bei 120°, das *5-Aethoxyphtalid* bei 87°, das *3-5-Dimethoxyphtalid* bei 166 bis 167° und das *3-5-Diäthoxyphtalid* bei 179°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden die substituirten Phtalide in die entsprechend substituirten Phtalsäuren umgewandelt, welche aus verdünntem Alkohol in Form zugespitzter, farbloser Prismen krystallisiren und durch Kochen mit Phosphortrichlorid in die Anhydride übergeführt werden, die in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Benzin schwer löslich, aus Benzin in dünnen Prismen bezw. als sandige Pulver abgeschieden werden. Die so erhaltene *5-Methoxyphtalsäure* schmilzt bei 164°, ihr An-

hydrid bei 97°; das *Anhydrid der 5-Aethoxynaphtalsäure* schmilzt bei 118°; die *3-5-Dimethoxyphtalsäure* schmilzt bei 158° und ihr *Anhydrid* bei 147°; und die *Diäthoxyphtalsäure* schmilzt bei 182° und ihr *Anhydrid* bei 130°. Beim Schmelzen der Monoalkyloxyphtalsäuren oder ihrer Anhydride mit m-Dialkylamidophenolen entstehen Rhodamine, welche die thierische Faser in fast derselben Nüance färben, wie die gewöhnlichen Rhodamine. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure werden diese alkyloxylsubstituirten Rhodamine in Monosulfosäuren übergeführt, welche in Wasser sehr wenig löslich sind und die thierische Faser in ähnlichen Nüancen wie die Rhodamine, aber bedeutend stärker färben. Die substituirten Phtalidcarbonsäuren mittelst Kaliumpermanganats zu substituirten Phtalonsäuren und diese wieder mit Hülfe von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Phtalsäuren zu oxydiren, gelang nicht. Dagegen wurde die *5-Methoxyphtalonsäure* durch Oxydation von 5-Methoxyphtalidcarbonsäure in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei 60° in Gestalt eines in Wasser leicht, in den organischen Lösungsmitteln wenig löslichen Krystallpulvers erhalten. Das durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gewonnene *Baryumsalz*, $(CH_3O)C_6H_3(-COO-, -CO-COO-)Ba . 2H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Das *Condensationsproduct der 5-Methoxyphtalonsäure mit Phenylhydrazin*, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, durch Behandeln der aus dem Baryumsalz erhaltenen wässerigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazinacetat dargestellt, bildet gelblich gefärbte, bei 223° schmelzende Nädelchen. Das *Condensationsproduct* endlich *der 5-Methoxyphtalonsäure mit m-Dimethylamidophenol*, $C_{18}H_{17}NO_6$, wird durch Eintragen der aus dem Baryumsalz dargestellten Säure (1 g) mit m-Dimethylamidophenol (1,5 g) unter Kühlung in concentrirte Schwefelsäure (10 g) in farblosen, an der Luft sich aber bald violett färbenden, bei 180° schmelzenden Nädelchen erhalten. *Wt.*

W. H. Bentley u. W. H. Perkin jun.[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Xylylsäure, p-Xylylsäure und Methylterephtalsäure, sowie über die Darstellung von Methylterephtalsäure und Methylisophtalsäure.* Zur Darstellung der Xylylsäuren verfuhren sie folgendermafsen: Pseudocumol (250 g) wurde 18 Stunden lang am Rückflufskühler mit verdünnter Salpetersäure (700 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 mit $2^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt) gekocht, die erkaltete Flüssigkeit stark verdünnt, der halbfeste Nieder-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 157.

schlag in Soda gelöst, das zurückbleibende unangegriffene Pseudocumol und die gebildeten Nitroverbindungen mittelst Aethers entfernt und die alkalische Flüssigkeit in der Hitze mit Salzsäure zersetzt. Das hierbei ausfallende Säuregemisch wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung esterificirt und das Gemisch der Methylester unter 40 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen. Die hierbei erhaltene, zwischen 140 und 155° siedende Fraction enthielt die Methyläther der Xylylsäure und p-Xylylsäure und die zwischen 180 und 200° siedende Fraction die Methyläther der Methylterephtalsäure und Methylisophtalsäure. Behufs Trennung der beiden Xylylsäuren wurde das Gemisch der Methyläther mit alkoholischem Kali verseift, das nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausfallende Säuregemisch zur Reinigung aus Essigsäure umkrystallisirt, in Soda gelöst und durch Zusatz von Chlorcalcium zu der heifsen Lösung in die Calciumsalze übergeführt. Beim Erkalten krystallisirte das schwer lösliche Calciumsalz der p-Xylylsäure aus. Durch Zersetzen der Mutterlauge mit Salzsäure und Umkrystallisiren der hierbei ausfallenden Säure aus Essigsäure wurde die Xylylsäure erhalten. Die so gewonnene *Xylylsäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[3]}{-CH_3}, \underset{[4]}{-COOH})$, bildet lange, schöne, prismatische, bei 126° schmelzende Nadeln; die *p-Xylylsäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-CH_3}, \underset{[4]}{COOH})$, krystallisirt in kurzen, bei 163° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction der p-Xylylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man ein Gemisch von Tetra- und Hexahydro-p-xylylsäure, welche derart getrennt werden, dafs entweder das Säuregemisch in die Anilide übergeführt wird und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, oder dafs das Säuregemisch mit Kaliumpermanganat behandelt wird, wodurch die Tetrahydro-p-xylylsäure oxydirt wird, während die Hexahydro-p-xylylsäure unangegriffen bleibt. Die *Tetrahydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{14}O_2$, bildet bei 83° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure leicht, in Petroläther schwer lösliche Prismen und siedet unter einem Druck von 40 mm zwischen 160 und 170°. Das *Anilid* ist ölig, nur ein geringer Theil desselben wurde in Krystallen vom Schmelzp. 140 bis 145° erhalten. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung verwandelt die Tetrahydro-p-xylylsäure sich in *Dibromhexahydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{14}Br_2O_2$, welche farblose, bei 124° schmelzende Tafeln bildet und sich unter Zersetzung in fast allen organischen Lösungsmitteln löst. Die *Hexahydro-p-xylyl-*

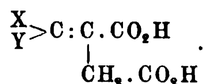
säure, $C_6H_9(CH_3)_2COOH$, durch 12stündiges Erhitzen ihres Anilids im geschlossenen Rohre mit einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Essigsäure auf 150° dargestellt, ist ein selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht fest werdendes Oel. Das *Chlorid*, $C_6H_9(CH_3)_2COCl$, durch Erwärmen der Säure (4 g) mit Phosphortrichlorid (2 g) gewonnen, stellt eine unangenehm riechende, unter 25 mm Druck bei 110° siedende Flüssigkeit dar. Der durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol erhaltene *Aethyläther*, $C_6H_9(CH_3)_2COOC_2H_5$, ist ein unangenehm riechendes Oel, welches unter 758 mm Druck bei 224° siedet und leichter als Wasser ist. Das *Anilid*, $C_6H_9(CH_3)_2CONHC_6H_5$, durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid in ätherischer Lösung dargestellt, bildet bei 115° schmelzende, in Alkohol und Benzol ziemlich, in kaltem Petroläther schwer lösliche Prismen. *Monobromhexahydro-p-xylylsäure-Aethyläther*, $C_6H_8Br(CH_3)_2COOC_2H_5$, durch Bromiren der Hexahydro-p-xylylsäure mit Phosphorpentabromid und Brom und Eintragen des Bromirungsproductes in absolutem Alkohol gewonnen, stellt ein schweres, unter 55 mm Druck ohne Zersetzung siedendes Oel dar. Beim Verseifen des Esters mit Pottasche erhält man ein Säuregemisch, aus welchem eine zwischen 135 und 140° schmelzende Säure abgeschieden werden konnte, deren Analyse auf eine *Dihydro-p-xylylsäure*, $C_9H_{12}O_2$, stimmende Zahlen gab. Beim Erhitzen des Esters mit Diäthylanilin entsteht *Tetrahydro-p-xylylsäure-Aethyläther*, $C_6H_7(CH_3)_2COOC_2H_5$, welcher ein farbloses, angenehm riechendes, unter 60 mm Druck bei 155° siedendes Oel darstellt und beim Verseifen mit Pottasche nicht Tetrahydro-p-xylylsäure, sondern die zwischen 135 bis 140° schmelzende Dihydro-p-xylylsäure, $C_9H_{12}O_2$, liefert. Bei der Reduction der Xylylsäure mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man Tetra- und Hexahydroxylylsäure, welche in derselben Weise wie die Reductionsproducte der p-Xylylsäure getrennt werden. Die *Tetrahydroxylylsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2COOH$, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 103° und ist in Alkohol, Benzol, Essigsäure und heifsem Petroläther leicht, in kaltem Petroläther schwer löslich. Ein Bromderivat der Säure zu gewinnen, gelang nicht. Die *Hexahydroxylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2COOH$, krystallisirt aus Petroläther vom Siedep. 100 bis 120° in dicken, bei 76 bis 78° schmelzenden, in Benzol, Alkohol, Essigsäure und heifsem Petroläther leicht, in kaltem Petroläther schwer löslichen Tafeln und siedet bei 250 bis 255°. Das *Chlorid*, $C_6H_9(CH_3)_2COCl$, siedet unter 40 mm Druck zwischen 130 und 140°. Das durch Behandeln des Chlorids in ätherischer Lösung mit Anilin dargestellte *Anilid*,

$C_6H_9(CH_3)_2CONHC_6H_5$, bildet bei 180° schmelzende, in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in Petroläther fast nicht lösliche Nadeln. Der in gleicher Weise wie der isomere Monobromhexahydro-p-xylylsäure-Aethyläther erhaltene *Monobromhexahydroxylylsäure-Aethyläther*, $C_8H_{14}BrCOOC_2H_5$, siedet im nicht völlig reinen Zustande unter 40 mm Druck bei 160 bis 170° und geht beim Erhitzen mit Diäthylanilin in den ein angenehm riechendes, unter 752 mm Druck bei 228° siedendes Oel darstellenden *Tetrahydroxylylsäure-Aethyläther*, $C_8H_{13}COOC_2H_5$, über, welcher beim Verseifen mit Pottasche eine nicht näher untersuchte, bei 98 bis 110° schmelzende Säure liefert. — Das bei der Oxydation des Pseudocumols, wie oben erwähnt, neben dem Methylestergemisch der Xylylsäuren erhaltene Methylestergemisch der Methylisophtalsäure und Methylterephtalsäure wird behufs Trennung der beiden Säuren der fractionirten Krystallisation unterworfen und dabei ein bei 73 bis 74° und ein bei 58 bis 60° schmelzender Antheil erhalten. Die bei 73 bis 74° schmelzende Krystallisation stellt reinen Methylterephtalsäure-Metyläther dar, während der bei 58 bis 60° schmelzende Antheil ein Gemisch dieses Esters mit dem Methylisophtalsäure-Methyläther ist. Zur Trennung der beiden Säuren wird das Estergemisch mit alkoholischem Kali verseift, das so erhaltene Säuregemisch in Soda gelöst und mit 3 proc. Natriumamalgam behandelt, wobei die Methylisophtalsäure unverändert bleibt, während die Methylterephtalsäure zu Tetrahydromethylterephtalsäure reducirt wird, die in Wasser leicht löslich ist, während die Methylisophtalsäure darin schwer löslich ist. Die so erhaltene *Methylisophtalsäure*, $C_6H_3(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-COOH}, \underset{[4]}{-COOH})$, bildet ein weifses, anscheinend amorphes, bei 320 bis 330° schmelzendes, in den meisten organischen Lösungsmitteln und kaltem Wasser nicht, dagegen in heifsem Wasser lösliches Pulver. Der *Methyläther* krystallisirt in prismatischen, bei 80° schmelzenden, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, dagegen in Aethyl- und Methylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme aber leicht löslichen Nadeln. Die Methylisophtalsäure wird auch bei der Oxydation der Isoxylylsäure erhalten. Zur Darstellung der Isoxylylsäure wurde nach den Angaben von Claus und Wollner[1]) p-Xylol (20 g) durch Erwärmen mit Acetylchlorid (25 g), Schwefelkohlenstoff (60 g) und feingepulvertem Aluminiumchlorid (26 g) in das zwischen 220 und 230° siedende *p-Xylolmethylketon*, $(CH_3)_2C_6H_3COCH_3$, übergeführt und dieses p-Xylolmethylketon (7 g) durch

[1]) JB. f. 1885, S. 1644 f.

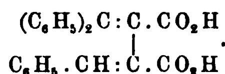
zweistündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 mit 3 Vol. Wasser verdünnt), in die bei 132° schmelzende *Isoxylylsäure*, $C_6H_3(-CH_3, -CH_3, -COOH)$, [1] [2] [4] umgewandelt. Dieselbe geht beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Sodalösung in Methylisophtalsäure über. Die neben der Methylisophtalsäure gewonnene *Methylterephtalsäure*, $C_6H_3(CH_3, -COOH, -COOH)$, [1] [2] [5] wird auch durch Oxydation der Xylylsäure und p-Xylylsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat erhalten. Sie bildet ein anscheinend amorphes, bei 325 bis 330° schmelzendes Pulver, ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der Methylisophtalsäure und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast nicht löslich. Der *Methyläther* schmilzt bei 73 bis 74° und ist in Benzol, Essigäther, Petroläther und heifsem Alkohol sehr leicht, dagegen in kaltem Methyl- und Aethylalkohol verhältnifsmäfsig wenig löslich. Durch Natriumamalgam wird die Methylterephtalsäure zu *Tetrahydromethylterephtalsäure*, $(CH_3)C_6H_7(COOH)_2$, reducirt, welche ebenfalls amorph zu sein scheint, bei 240 bis 245° schmilzt und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löst. Der *Methyläther*, $(CH_3)C_6H_7(COOCH_3)_2$, durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff dargestellt, bildet ein unter 90 mm Druck bei 165 bis 170° siedendes Oel von nur schwachem Geruch. *Wt.*

Hans Stobbe. Ueber die Condensationen γ-disubstituirter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen[1]). — Wie Verfasser früher[2]) gefunden hat, condensirt sich Bernsteinsäure(ester) mit Ketonen zu γ-disubstituirten Itaconsäuren von der allgemeinen Formel:



$$\frac{X}{Y}>C:C.CO_2H \atop {\quad | \atop \quad CH_2.CO_2H}$$

Wie nun erwiesen wird, können die Ester dieser Säuren mit der noch vorhandenen Methylengruppe mit Aldehyden und Ketonen in Reaction treten. Aus Diphenylitaconsäureester und Benzaldehyd entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat *α-Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure*:

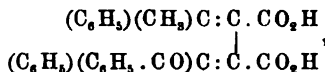


$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2C:C.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CH:C.CO_2H \end{matrix}$$

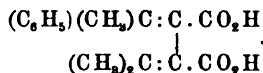
Die in heifsem Wasser schwer lösliche, in Benzol und Aether leicht lösliche Säure schmilzt bei ca. 207°. Aus Methylphenyl-

[1]) Ber. 30, 94—97. — [2]) Ann. Chem. 282, 280.

itaconsäureester und Benzil bildet sich in gleicher Weise *α-Desylen-γ-methylphenylitaconsäure*:



die gelb gefärbt ist und bei 227 bis 230° schmilzt. Bei Bereitung des Piperidinsalzes dieser Säure traten Erscheinungen auf, welche auf die Existenz zweier geometrisch isomeren Formen der Säure deuten. Aus γ-Methylphenylitaconsäureester und Aceton resultirt die *α-Isopropylen-γ-methylitaconsäure*:



Sie schmilzt bei 223°. *Ht.*

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Carl Boettinger. Ueber das Verhalten der Acetylgallussäure und des Acetyltannins gegen Jodquecksilberchlorid [1]). — Wie Verfasser in einer früheren Abhandlung [2]) gezeigt hat, sind die Jodzahlen des Tannins kleiner als die der Gallussäure. Nunmehr werden die acetylirten Säuren untersucht, dieselben werden aber kaum angegriffen. Hieraus schliefst Verfasser, dafs die Jodzahlen der Gallussäure und des Tannins nicht durch doppelte Bindungen, sondern durch die freien Hydroxylgruppen bedingt sind. Die früher gefundenen Jodzahlen des Tannins (1 Mol. hat 5 Hydroxyle) und der Gallussäure (2 Mol. haben 6 Hydroxyle) sind hiermit in Uebereinstimmung, doch müfste Pentaacetyltannin unter der Annahme, dafs bei der Anhydrisirung eine Carboxylgruppe erhalten geblieben ist, sauren Charakter haben, was nicht der Fall ist. *Bl.*

W. Schmitz-Dumont. Versuche über den Ersatz des Hautpulvers bei Bestimmung der Gerbstoffe [3]). — Trotz aller Vorsicht erhält man aus bester Blöfse oft Producte, welche wegen zu hoher Substanzabgabe an Wasser, wegen zu horniger oder zu leimiger Beschaffenheit für zuverlässige Analysen unbrauchbar sind. Versuche, Gerbstoffe aus wässerigen Lösungen durch Gelatine zu entfernen, welche mit Alaun- oder Chromsäurelösung gehärtet war, fielen ungünstig aus. Die Formalingelatine des Handels ist nicht verwendbar, weil sie beträchtliche Mengen Trioxymethylen enthält,

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 57. — [2]) JB. f. 1896, S. 2287. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 209—212.

welche erst durch lange Behandlung mit heifsem Wasser entfernt werden müssen, da sie sonst durch Eingehen in die Gerbstofflösung bedeutende Fehler verursachen. Gute Resultate wurden mit folgendem Material erzielt: Dickes, wolliges, keine wasserlöslichen Substanzen haltendes Filtrirpapier wurde mit heifser 10 proc. Gelatinelösung gründlich durchtränkt, auf Glasstäben horizontal gelagert, an der Luft getrocknet, hierauf 24 Stunden in 2 proc. Formalinlösung belassen und bei 95° getrocknet. Die Papierbogen zeigten nun eine hornige, an Celluloid erinnernde Beschaffenheit. In Streifen zerschnitten wurden sie auf einer Glockenmühle gemahlen; das Pulver wurde nochmals 24 Stunden mit 2 proc. Formalinlösung behandelt, gut von der Flüssigkeit abgeprefst und bei 100° getrocknet, bis eine Probe von 50 g binnen 30 Minuten nicht mehr als 0,05 g an Gewicht verlor. Zur Entfernung von zurückgehaltenem Trioxymethylen wurde das Präparat in einem Koch'schen Extractionsapparat mit heifsem Wasser ausgezogen, bis 100 ccm ablaufenden Wassers mit alkalischer Resorcinlösung keine Reaction auf Formaldehyd mehr gaben. Hierauf wurde gut abgeprefst und auf dem Wasserbade getrocknet, bis das Pulver sich völlig trocken anfühlte. *Hf.*

John H. Yocum. Die Bestimmung von Tannin mittelst Hautpulver[1]). — Um Tannin nach der bekannten Methode durch Fällen mit Hautpulver genau bestimmen zu können, mufs das Hautpulver, bevor man es zur Tanninlösung fügt, gewaschen werden. Man kann dann das feuchte Hautpulver, unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes, verwenden. Wendet man mechanische Schüttelvorrichtungen an, so erfolgt der Vorgang rasch und ehe sich lösliche Haut bilden kann. Das Filtrat mufs man auf lösliche Hautsubstanz mit Tanninlösung prüfen und auf Tannin mit einer Lösung von 5 g Gelatine in 100 ccm Wasser, die mit 40 ccm 90 proc. Alkohol versetzt und filtrirt ist. Man verwendet zweckmäfsig immer dieselbe Menge Hautpulver, und wenn derselbe Gerbstoff von zwei verschiedenen Chemikern geprüft werden soll, ist es rathsam, dafs beide dasselbe Hautpulver verwenden. *Tr.*

Die *Darstellung* der *Tribenzoylgallussäure* nach dem der Chemischen Fabrik Landshoff und Meyer in Grünau bei Berlin[2]) patentirten Verfahren geschieht in der Weise, dafs eine alkalische Gallussäurelösung mit Benzoylchlorid geschüttelt und das dabei entstehende Product nach dem Auskochen mit Wasser

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 19, 419—420. — [2]) Patentbl. 18, 625, D. R.-P. Nr. 93942.

durch Krystallisation gereinigt wird. Die so gewonnene *Tribenzoylgallussäure* ist in Wasser nicht, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht, in heifsem Benzol mäfsig löslich, farb-, geruch- und geschmacklos, beim Aufbewahren absolut beständig und zeigt ebenfalls gegen alle Substanzen, mit denen es bei innerlicher Darreichung im Munde, in der Speiseröhre und im Magen zusammentrifft, absolute Beständigkeit. Es passirt also alle diese Theile des Körpers unzersetzt. Dagegen tritt eine äufserst leichte und vollständige Spaltung im Darme ein, unter Freiwerden von Gallussäure, welche dann in prägnanter Weise ihre specifischen Eigenschaften als Adstringens geltend macht. *Wt.*

Das den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[1]) in Elberfeld patentirte Verfahren zur Darstellung einer *alkalilöslichen Benzoylverbindung des Gallussäureanhydrids* ist im Allgemeinen dasjenige des Hauptpatentes Nr. 78879 [2]). Mit Vortheil werden hier die Benzoylhaloide verwendet, welche man in berechneter Menge auf das Tannin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien einwirken läfst. Im trockenen Zustande stellt das *Benzoyltannin* ein graues, in kalter Sodalösung, Alkohol und Eisessig unverändert lösliches und aus diesen Lösungen durch Säure bezw. Wasser wieder ausfällbares Pulver dar; es besitzt in erhöhtem Mafse antiseptische Eigenschaften. *Wt.*

Oscar Doebner. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Salicylsäure und Gallussäure. D. R.-P. Nr. 94281 [3]). — Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf molekulare Mengen Salicylsäure und Gallussäure entsteht ein Condensationsproduct von der Formel $C_{14}H_{10}O_7$, das *Salitannol*. Es ist ein weifses, amorphes Pulver, das in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, bezw. kaum löslich ist, aus seiner Lösung in Aetzalkalien durch Säuren gefällt wird und gegen 210° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung vereinigt die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure mit denen der Gallussäure. *Se.*

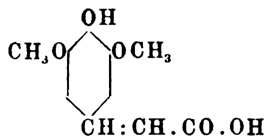
E. Merck. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Tannin und Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 93593 [4]). — *Gerbstoffe* und *Formaldehyd* condensiren sich beim Erhitzen unter Druck zu sogenannten „Tannoformen", leichten, weifsröthlichen, in Wasser unlöslichen Pulvern, deren Lösungen in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreactionen geben. *Se.*

---

[1]) Patentbl. 18, 395, D. R.-P. Nr. 92420. — [2]) Patentbl. 16, 98. — [3]) Daselbst 18, 750. — [4]) Daselbst, S. 608.

Hugo Schiff[1]) hat seine Untersuchung[2]) über die *Digallussäure* fortgesetzt. Er fand, dafs die Digallussäure fünf Acetylgruppen aufnimmt und dafs auch die so gewonnene Pentaacetyldigallussäure noch rechtsdrehend ist. Einige Metalle geben mit der Digallussäure basische Salze; so erhält man z. B. das Kupfersalz, $Cu_3(C_{14}H_4O_9)$, das Kupferammoniaksalz, $(Cu_2NH_4)_2C_{14}H_4O_9 . H_2O$, das Bleisalz, $Pb_3(C_{14}H_4O_9)$, und das Quecksilberammoniaksalz, $(N_2H_6Hg)_4C_{14}H_4O_9$. Während Gallussäure beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° Rufigallol (Hexaoxyanthrachinon) liefert, giebt Digallussäure unter den gleichen Verhältnissen nur eine geringe Menge Rufigallol, und wenn man die Temperatur zuerst nur auf 60° und später auf 70 bis 80° steigert, erhält man als Product eine braune Verbindung, welche anscheinend auch Chinonnatur besitzt, aber vom Rufigallol völlig verschieden ist. Beim Behandeln mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin liefert die Digallussäure kein Hydrazon. Schliefslich wies Schiff noch darauf hin, dafs es ihm nicht gelungen ist, Digallussäure gemäfs den Angaben von B. Hunt[3]) durch Einwirkung von Bromprotocatechusäure auf gallussaures Kalium zu erhalten. *Wt.*

J. Gadamer[4]). Ueber Sinapinsäure[5]). — Die *Sinapinsäure* ist einbasisch und zweiatomig; es wurde ihr *Aethylester*, $C_{11}H_{11}O_4 . O . C_2H_5 + H_2O$, und die *Acetylsinapinsäure* dargestellt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff wurde ermittelt, dafs die Sinapinsäure zwei Methoxylgruppen enthält; sie ist demnach keine Butylengallussäure, wie seither angenommen wurde[5]). Sinapinsäure, mit Natriummethylat und Jodmethyl erhitzt, lieferte den *Methylsinapinsäremethylester*, aus dem durch Verseifen die *Methylsinapinsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$, erhalten wurde. Bei der Oxydation der Methylsinapinsäure mit Permanganat entsteht *Trimethylgallussäure*. Bei der Oxydation der Acetylsinapinsäure mit Permanganat und Verseifen des Oxydationsproductes mit Barythydrat wurde *Syringasäure* erhalten. Bei der Oxydation der Sinapinsäure mit Chromsäure entsteht *Dioxychinondimethyläther*. Dem Syringin liegt ein Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist; dieser kommt folgende Constitutionsformel zu:



Ld.

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 90. — [2]) Daselbst 25, II, 437. — [3]) JB. f. 1885, S. 1552. — [4]) Ber. 30, 2330—2334. — [5]) Vgl. JB. f. 1884, S. 1285.

J. Gadamer[1]) wies im Verfolg seiner Untersuchung[2]) über die *Sinapinsäure* nach, dafs dieselbe bei der Oxydation in die von G. Koerner[3]) beschriebene Syringasäure (die einzige bekannte Dimethylgallussäure) übergeht und dafs demgemäfs bei der Sinapinsäure die Stellung der Methoxylgruppen zu der Hydroxylgruppe dieselbe sein mufs, wie bei der Syringasäure, d. h. eine symmetrische, wonach die Hydroxylgruppe zur Seitenkette CH =CH–COOH die Parastellung einnehmen mufs, was durch die directe Ueberführung der Sinapinsäure in den Dioxychinondimethyläther bewiesen wird. Zieht man nun noch in Betracht, dafs die Syringasäure nicht als solche in der Natur vorkommt, sondern durch Oxydation aus dem Syringin, dem Glycosid aus Syringa vulgaris entsteht, letzteres sich aber von dem aromatischen Alkohol Syringenin durch Ersatz von Wasserstoff in dem paraständigen Hydroxyl durch das Radical des Traubenzuckers ableitet, so folgt daraus die interessante Thatsache, dafs die Sinapinsäure die dem Syringenin entsprechende Säure ist. *Wt.*

Huppart[4]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Alkaptonsäuren*. Er wies in der rohen Alkaptonsäure das Vorhandensein von *Homogentisinsäure* und von *Uroleucinsäure* nach und verglich die Oxydationsproducte der beiden Säuren, welche vorher methylirt waren, mit einander. Die Oxydationsproducte aus beiden Alkaptonsäuren bildeten entweder lange, dünne, farb- und geruchlose, seideglänzende, spröde Nadeln, oder kurze, dicke Krystalle, welche bei 116° schmolzen und sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösten. Die methylirte Uroleucinsäure giebt demnach dasselbe Oxydationsproduct, wie die methylirte Homogentisinsäure, und da letztere Säure nach Wolkow und Baumann[5]) zwei Hydroxyle im Benzolkern enthält, so ist die Annahme gerechtfertigt, dafs auch die Uroleucinsäure nur zwei Hydroxyle im Benzolkern enthält. Sie ist also als eine *Dioxyphenylmilchsäure* aufzufassen und mit Rücksicht auf den Ursprung der Homogentisinsäure aus dem Tyrosin käme ihr die Constitutionsformel $C_6H_3(OH)_2CH_2CH(OH)COOH$ zu. Bezüglich der weiteren Eigenschaften des Oxydationsproductes der beiden methylirten Alkaptonsäuren wurde noch nachgewiesen, dafs dasselbe mit Eisenchlorid keine Färbung giebt und in ammoniakalischer Lösung Silbernitrat auch in der Wärme nicht reducirt.

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 570. — [2]) Daselbst, S. 102—114. — [3]) JB. f. 1888, S. 2326 ff. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 412. — [5]) JB. f. 1891, S. 2309 f.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat einen feinflockigen, amorphen, lichtbeständigen Niederschlag ab. *Wt.*

H. Metzner[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über den auch von Schott[2]) schon beschriebenen *Phenacetylmalonsäure-Aethyläther*, welchen er durch Einwirkung von Phenacetylchlorid auf Natriumalonsäure-Aethyläther darstellte. Das Phenacetylchlorid wurde nach den Angaben von Anschütz und Berns[3]) derart dargestellt, dafs er die Lösung von Phenylessigsäure in Chloroform auf das Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung auftropfen liefs, darauf erwärmte, bis die Salzsäure entwichen und endlich das Chloroform aus dem Wasserbade abdestillirte. Zur Darstellung des *Phenacetylmalonsäure-Aethyläthers*, $C_6H_5CH_2COCH(COOC_2H_5)_2$, wurde nach dem Verfahren von Claisen[4]) zuerst Malonsäure-Aethyläther (69,50 g) (2 Mol.) in wasserfreiem Aether gelöst, mit 10 g Natrium (2 Mol.) in die Natriumverbindung übergeführt und unter Eiskühlung 33,6 g Phenacetylchlorid (1 Mol.) hinzutropfen gelassen. Es wurde dann immer die Hälfte des vorher angewandten Natriums und Phenacetylchlorids hinzugesetzt, zuletzt 0,6 g Natrium und 2,1 g Phenacetylchlorid. Das Product wurde mit Wasser versetzt, nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Aether extrahirt und der *Phenacetylmalonsäure-Aethyläther* so nach dem Verdunsten des Aethers als gelbliches, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel gewonnen. Derselbe giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die Ketonreaction, wird durch Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 in Benzylmethylketon übergeführt und durch alkoholisches Kali in Phenylessigsäure und Malonsäureäthyläther, durch concentrirtes Ammoniak in Phenylacetamid und Malonamid gespalten. In analoger Weise wirkt auch Anilin unter Bildung des Anilids der Phenylessigsäure. Durch einstündiges Erwämen auf dem Wasserbade mit Hydroxylaminchlorhydrat (1,5 g), Soda (0,5 g) und 60 proc. Alkohol (20 ccm) wird der Ester (5 g) in ein Isoxazolon, den *Benzylisoxazoloncarbonsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{13}NO_4$, übergeführt, welcher in weifsen, in Wasser, Alkohol, Aether, heifsem Benzol und Chloroform löslichen, bei 124° erweichenden und bei 143° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit Eisenchlorid giebt das Isoxazolon in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung. Fehling'sche Lösung reducirt es selbst in

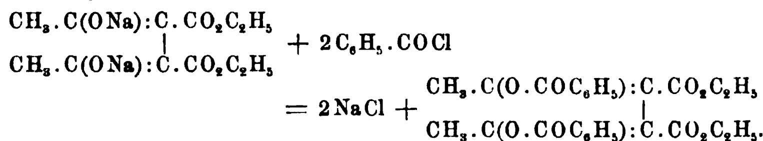
---

[1]) Ann. Chem. **298**, 374. — [2]) JB. f. 1896, S. 1694. — [3]) JB. f. 1887, S. 2017 f.; siehe auch L. Vanino und E. Thiele, JB. f. 1896, S. 674. — [4]) Claisen, JB. f. 1893, S. 730; Ann. Chem. **291**, 54 ff.

der Wärme nicht. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit Schwermetallsalzlösungen Niederschläge. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{12}NO_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag; die *Anilinverbindung*, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, schmilzt unter Zersetzung gegen 160°. Aufser den schon von Schott (l. c.) beschriebenen Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phenacetylmalonsäure-Aethyläther erhielt Metzner noch durch Erhitzen desselben (5 g) in Eisessiglösung (40 ccm) mit Phenylhydrazin (2 g) das *1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}ON_2$, in grauweifsen, bei 131 bis 134° schmelzenden, in Alkohol, wasserhaltigem, Aether und Essigsäure löslichen, in Petroläther unlöslichen Tafeln. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Phenacetylmalonsäure-Aethyläther zu *1-3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäure-Aethyläther (Naphtoresorcincarbonsäure-Aethyläther)*, $C_{13}H_{12}O_4$, condensirt, welcher aus wässerigem Alkohol oder aus Eisessig in gelblich gefärbten, bei 83 bis 84° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heifsem Petroläther leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Derselbe giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, welche auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid in Braun umschlägt. Beim halbstündigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht er in das feine, weifse, bei 64° schmelzende Nädelchen bildende *Diacetat*, $C_2H_5OCOC_{10}H_5(OCOCH_3)_2$, über, welches in Alkali unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Färbung mehr giebt. Ammoniak substituirt bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° in der Hauptsache das eine Hydroxyl des Esters, die Menge der sich daneben noch bildenden Diaminverbindung ist nur äufserst gering. Beim Erhitzen des Esters mit Anilin erhält man ein *Monanilid*, $C_{19}H_{17}O_3N$, in grau gefärbten, rhombischen, gegen 185° schmelzenden, in Weingeist und Aether leicht, in Chloroform und Essigsäure schwerer löslichen Tafeln. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung nimmt der Ester 2 At. Brom auf unter Bildung eines in gelben, bei 159 bis 160° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körpers, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird, doch konnte nicht entschieden werden, ob diese 2 At. Brom addirt oder für Wasserstoff eingetreten waren. Bei der Reduction mit Zinkstaub lieferte der Ester Naphtalin. Durch Erwärmen mit Baryt in concentrirter wässeriger Lösung auf etwa 80° unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff wird der Ester verseift und aus dem gebildeten Baryumsalz durch Salzsäure die freie *1-3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$, abgeschieden, welche in baumartig verzweigten, gelblichen, gegen 145° unter Kohlensäure-

abspaltung schmelzenden Nadelbüscheln krystallisirt und sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid blau färbt. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Baryum-, Calcium-, Blei-, Cadmium- und Silbersalzlösungen Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureabspaltung in das bräunlich gefärbte, glänzende, nach vorherigem Sintern gegen 125° schmelzende Blättchen bildende *1-3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin)*, $C_{10}H_8O_2$, welches sich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löst, mit Ausnahme von Benzol und Toluol, in denen es schwerer, und von Ligroin, worin es unlöslich ist. Mit Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Phosphorpentoxyd erhitzt, liefert es Naphtofluoresceïn. Es ist identisch mit dem von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) aus β-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure und auch mit dem von Friedländer u. Rüdt[2]) aus der 1-3-Amidonaphtol-4-sulfosäure gewonnenen Naphtoresorcin. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade geht es in ein *Diacetylderivat*, $C_{10}H_6(OCOCH_3)_2$, über, welches aus Essigsäure in Nadeln krystallisirt, bei 55° schmilzt, in Soda nicht löslich ist und mit Eisenchlorid keine Reaction mehr giebt. *Wt.*

C. Paal und F. Härtel. Ueber einige Derivate des Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureesters[3]). — Die Untersuchung wurde vorgenommen, um aus den Diacet- und Dibenzoylbernsteinsäureestern durch Einwirkung von Säurechloriden auf deren Natriumverbindungen Tetraketonsäureester zu erhalten. Die Reaction verlief aber in anderer Weise. Die Umsetzung zwischen Natriumdiacetbernsteinsäureester und Benzoylchlorid fand nach folgender Gleichung statt:



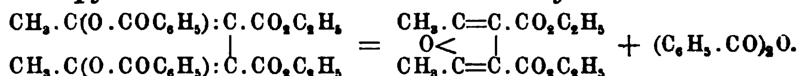
$$\begin{matrix} CH_3.C(ONa):C.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3.C(ONa):C.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_6H_5.COCl = 2NaCl + \begin{matrix} CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3.C(O.COC_6H_5):C.CO_2C_2H_5. \end{matrix}$$

Der entstandene *Bisbenzoyloxycrotonsäureäther* krystallisirt in langen, bei 111° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Ligroin, mäfsig in kaltem Alkohol, leichter in Aether lösen. Der Nachweis, dafs kein Tetraketonsäureester vorliegt, ergab sich aus seinem Verhalten beim Verseifen. Nach Claisen's Regel[4]) sollte sich hierbei die negativere Acylgruppe, also Acetyl, abspalten. In

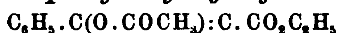
---

[1]) D. R.-P. Nr. 84990. — [2]) JB. f. 1896, S. 1203. — [3]) Ber. 30, 1991—1998. — [4]) Ann. Chem. 291, 48.

der That erhält man aber bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung Benzoësäure und bei Anwendung von Natriumäthylat Aethylbenzoat. Concentrirte Schwefelsäure spaltet den Ester in *Carbopyrotritarsäureester* und *Benzoësäureanhydrid*:

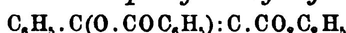


In ähnlicher Weise giebt alkoholisches Ammoniak *α_1-α-Dimethylpyrroldicarbonsäureester* [1]) und *Benzamid* und Phenylhydrazin *Bisphenylmethylpyrazolon* [1]) und *Benzoylphenylhydrazin*. Durch Umsetzung zwischen Natriumdibenzoylbernsteinsäureester und Acetylchlorid wurde der *Bisphenylacetyloxyacrylsäureester*:



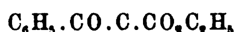


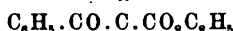
welcher bei 106° schmilzt, und aus Natriumbenzoylbernsteinsäureester und Benzoylchlorid *Bisphenylbenzoyloxyacrylsäureester*:





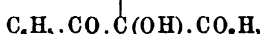
vom Schmelzp. 204° erhalten. Weiter haben die Verfasser nach den Angaben von Just [2]) den Diacetfumarsäureester durch Einwirkung von Jod auf Natriumdiacetbernsteinsäureester dargestellt, um zu der entsprechenden freien Säure zu gelangen. Alle versuchten Verseifungsmittel bewirkten aber eine fast vollständige Verharzung. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester entstand eine bei 138° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4O_3$. — In ähnlicher Weise wurde, und zwar mit besserer Ausbeute, aus Dibenzoylbernsteinsäureester der *Dibenzoylfumarsäureester*:





erhalten. Er schmilzt bei 75° und wird durch alkoholisches Kali schon in der Kälte rasch verseift. Hierbei bildet sich aber nicht Dibenzoylfumarsäure, sondern *Dibenzoyläpfelsäure*:





welche aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen krystallisirt, die bei 157 bis 158° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Ausbeute ist gering. *Ht.*

[1]) Ann. Chem. **293**, 70. — [2]) Ber. **28**, 2636.

Ad. Claus und Fr. Predari[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Azoopiansäure*, wobei sie darauf hinwiesen, daſs die zuerst von Prinz[2]) durch Reduction der Nitroopiansäure mit Zinnchlorür erhaltene und bis jetzt als Azoopiansäure bezeichnete Verbindung schon von Liebermann[3]) und Grüne[4]) mit Sicherheit als das innere Anhydrid der o-Amidohemipinsäure erkannt ist. Die Darstellung der wahren *Azoopiansäure*, $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$, gelang ihnen auf folgende Weise: Opiansäure wurde durch Lösen in möglichst wenig heiſsem Eisessig und Nitriren mit dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure in die farblose, glasglänzende, bei 166° schmelzende Nädelchen bildende Nitroopiansäure übergeführt, die so gewonnene Nitroopiansäure (5 g) in Eiswasser suspendirt, mit der berechneten Menge (4 At.) Natrium in Form von $2^1/_2$ proc. Amalgam bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur reducirt, die stark alkalische, vom Quecksilber abgegossene Lösung mit Eiswasser verdünnt und die gebildete Azoopiansäure mit verdünnter, kalter Salzsäure ausgefällt und aus heiſsem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. So gewonnen, stellt die *Azoopiansäure* mikroskopische, gelbe, in siedendem Wasser schwer, in heiſsem Alkohol und Eisessig leichter lösliche, unter Zersetzung bei 174° schmelzende Krystallnadeln dar. Sie löst sich in fixen Alkalien, Ammoniak, Barytwasser und Soda mit gelbrother Farbe und wird durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit sehr schön dunkelvioletter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert aus. Beim Erhitzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul erleidet die Azoopiansäure in schwach alkalischer Lösung eine Reduction, in ähnlicher Weise wird sie unter dem reducirenden Einfluſs von Zinnchlorür und Salzsäure und von Zinkstaub und Ammoniak verändert. Von Salzen der Azoopiansäure wurden folgende dargestellt. Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{10}N_2O_{10}Na_2 . 3H_2O$, bildet nur kleine, undeutliche, in Wasser auſserordentlich leicht, in Alkohol mit röthlich gelber Farbe schwerer lösliche Kryställchen. Das *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}K_2 . 6H_2O$, krystallisirt in orangegelben, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz* wurde in schönen, gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Mikrokrystallen erhalten Das *Kupfersalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Cu$, stellt ein dunkelgrünes, in Wasser ziemlich schwer, in Ammoniak mit grüner Farbe leicht lösliches Pulver dar. Das *Eisensalz* ist ein

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 171. — [2]) JB. f. 1883, S. 1157. — [3]) JB. f. 1886, S. 1044 ff. — [4]) Daselbst, S. 1490 ff.

gelbrother, das *Silbersalz* ein gelber, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslicher, beim Erhitzen oder auch beim Stehen an der Luft sich zersetzender, das *Bleisalz*, $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Pb$, ein gelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Das durch Behandeln von Azoopiansäure (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2C_6H_8N_2 - 4H_2O = C_{32}H_{26}N_6O_6$ sich bildende *Azoopiansäurephenylhydrazid*, $C_{32}H_{26}N_6O_6$, wird in rothen, kleinen, bei 258° schmelzenden Kryställchen oder als gelbrothes Pulver erhalten. Es ist in Ammoniak und den fixen Alkalien unlöslich, dagegen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit tief rother Farbe löslich, aus welchen Lösungen es durch Wasser wieder ausgefällt wird. Das in derselben Weise nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2NH_3O - 4H_2O = C_{20}H_{16}N_4O_8$ durch Erhitzen von Azoopiansäure (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung dargestellte *Azohemipinsäureimid*, $C_{20}H_{16}N_4O_8$, bildet ein schönes, gelbes, bei 250° unter Zersetzung schmelzendes Krystallpulver. Es wird anscheinend unverändert in geringer Menge von Ammoniak mit gelber Farbe gelöst, von fixen Alkalien jedoch unter Zersetzung mit rother Farbe aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön rother Farbe und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Die Lösung in Eisessig zeigt eine eigene Fluorescenz. Das durch Kochen der Azoopiansäure mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetats und etwa dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid erhaltene *Azoopiananhydroacetat*, $C_{24}H_{22}N_2O_{12}$, erscheint in gelben, bei 210° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. so gut wie nicht, in Eisessig leicht löslichen Kryställchen und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, aus welcher Lösung es auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällt. Von verdünnten Alkalien wird es nicht gelöst, beim Erhitzen mit concentrirten Alkalien in Azoopiansäure und Essigsäure gespalten. Beim Kochen der Azoopiansäure mit verdünnter Salpetersäure und ebenso beim Behandeln derselben in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (1 Mol.) vom spec. Gew. 1,5 entsteht eine *Verbindung* von der Formel $C_{20}H_{15}N_3O_9$, welche ein schönes, rothes, in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol sehr wenig lösliches, bei 280° noch nicht schmelzendes Krystallpulver darstellt, sich in Ammoniak und verdünnten Alkalien in der Kälte schwerer, beim Erwärmen leichter mit gelbrother Farbe löst und von concentrirten Alkalien leicht gelöst wird, aus welchen Lösungen concentrirte Salzsäure

unter gleichzeitiger Entwickelung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit prachtvoll blauer Farbe und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert ausgefällt. Beim Erhitzen endlich der Azoopiansäure mit concentrirter Salzsäure erhält man einen farblosen, krystallinischen, bei 300° noch nicht schmelzenden *Körper* von der empirischen Formel $C_{10}H_9NO_5$, welcher sich in verdünnten Alkalien leicht löst und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder unverändert ausgefällt wird. *Wt.*

Rudolf Wegscheider[1]) hat seine Untersuchungen[2]) über die *Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden* fortgesetzt und gelangt dabei zu folgenden Resultaten: Der von ihm früher (l. c.) aufgestellte Satz, dafs die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend α-Estersäuren liefert, wird durch das Verhalten der *Hemimellithanhydrosäure*[3]) und des *Papaverinsäureanhydrids*[4]) gegen Methylalkohol bestätigt. Die Reaction wird durch Salzsäure und wahrscheinlich auch durch Natriummethylat katalytisch beschleunigt. Während bei der Einwirkung von Methylalkohol allein auf Hemipinsäureanhydrid nur ganz geringe Mengen von β-Estersäure gebildet werden, liefern Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder Benzol erhebliche Mengen der β-Estersäure neben der α-Estersäure, und nimmt die Bildung der β-Estersäure gegenüber der Bildung von α-Estersäure umsomehr zu, je mehr die Gegenwart von Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird. Die β-Estersäuren sind ein normales, bei Vermeidung störender Nebenreactionen in erheblicher Menge auftretendes Product der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride. Ob das Gleiche von den α-Estersäuren gilt, bleibt unentschieden. Die *β-Hemipinmethylestersäure* wird durch Natriummethylat nicht in erheblichem Mafse in die α-Estersäure umgelagert. Die *α-Hemipinmethylestersäure* existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen. *Wt.*

Derselbe[5]) hat seine Untersuchung[6]) über die *Dimorphie der α-Hemipinmethylestersäure* fortgesetzt. Er fand, dafs von den beiden Modificationen der α-Hemipinmethylestersäure mit den Schmelzp. 121 bis 122° bezw. 138°, die letztere höher schmelzende

[1]) Monatsh. Chem. 18, 418. — [2]) Daselbst 16, 86. — [3]) Gräbe u. Leonhardt, JB. f. 1896, S. 1363. — [4]) Goldschmiedt u. Schranzhofer, JB. f. 1892, S. 2031; Goldschmiedt u. Kirpal, JB. f. 1896, S. 1774. — [5]) Monatsh. Chem. 18, 589. — [6]) Vorstehendes Referat.

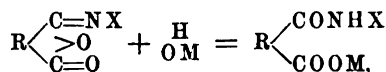
Form als die stabile (bei Zimmertemperatur) zu betrachten ist. Dieselbe krystallisirt aus Aether gewöhnlich in ziemlich gut ausgebildeten, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid die gleiche Reaction wie die bei 121 bis 122° schmelzende Säure [1]). Beide Modificationen zeigen aufser in dem gleichen Krystallwassergehalt ferner noch darin Uebereinstimmung, dafs die Krystallwasser enthaltenden Krystalle beider bei ungefähr 100° schmelzen. Dafs die bei 138° schmelzende Säure als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form anzusprechen ist, geht daraus hervor, dafs die bei 121 bis 122° schmelzende Säure beim Verreiben mit etwas Säure vom Schmelzp. 138° in die höher schmelzende Modification übergeht. Dagegen scheint aber auch bei niedrigerer Temperatur die Umlagerung der hochschmelzenden Form in die niedrigschmelzende möglich zu sein, hier also ein Fall von Enantiotropie vorzuliegen. Die von Grosch ausgeführte krystallographische Untersuchung beider Formen ergab, dafs die Krystalle beider Formen unter sich im Allgemeinen übereinstimmen. Ein Einflufs der verschiedenen Schmelzpunkte auf die Krystallisation konnte aber mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Hiernach sind jetzt von allen drei bisher dargestellten α-Hemipinestersäuren zwei Formen bekannt und dürften sich die β-Estersäuren ebenso verhalten. *Wt.*

Rud. Wegscheider [2]) hat seine Untersuchungen über *Esterbildung* [3]) fortgesetzt und den Einflufs starker Säuren (Schwefelsäure) auf die Esterbildung aus Säure (Hemipinsäure) und Alkohol (Methylalkohol) studirt. Aus seinen Versuchen ergeben sich insbesondere zwei für die Theorie der Esterbildung in Betracht kommende Thatsachen, namentlich 1. dafs bei kurzer Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumina Methylalkohol und Schwefelsäure auf Hemipinsäure Hemipinsäureanhydrid entsteht, bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur aber fast völlige Veresterung eintritt, welche Thatsache wohl als experimenteller Nachweis der Existenz von Zwischenreactionen bei Esterbildungsreactionen angesehen werden kann, und 2. dafs das Einwirkungsproduct von Methylalkohol allein auf Hemipinsäure (α-Hemipinmethylestersäure) von dem ersten Einwirkungsproducte des Methylalkohols auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wenig Schwefelsäure (β-Hemipinmethylestersäure) verschieden, dagegen

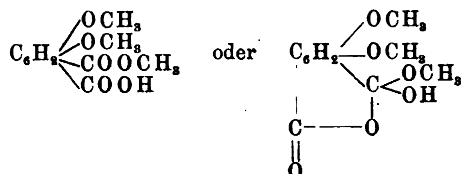
[1]) Monatsh. Chem. 16, 93. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 629. — [3]) Daselbst 16, 75—152; Ber. 28, 1468.

mit dem aus Hemipinsäureanhydrid und Methylalkohol entstehenden Producte identisch ist. Hier liegt ein Fall vor, wo die „directe“ Esterbildung (aus Säure und Alkohol allein) und die „indirecte“ Esterbildung (bei Gegenwart starker Säuren) jedenfalls nicht nur durch die Geschwindigkeit, mit der sie verlaufen, verschieden sind, was mit der Annahme von H. Goldschmidt[1]), dafs zwischen der directen und der indirecten Esterbildung kein Unterschied bestehe, im Widerspruch steht. Doch darf aus dem Verhalten der Hemipinsäure nicht der Schlufs gezogen werden, dafs die directe und indirecte Esterbildung im Allgemeinen principiell verschieden sind. Die Verschiedenheit beider könnte man sich vielleicht durch die Annahme erklären, dafs die „directe“ Esterbildung durch Condensationsmittel nicht erheblich beschleunigt, vielleicht aber durch wasserentziehende Mittel befördert wird; sie wäre also der Esterbildung aus Salzen und Jodalkylen anzureihen und als eine Reaction anzusehen, bei der das stärkere Carboxyl unsymmetrischer zweibasischer Säuren zuerst esterificirt wird. Die „indirecte“ Esterbildung dagegen trittt nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln in erheblichem Mafse ein. *Wt.*

P. H. van der Meulen. L'action des alcools sur les isoimides[2]). — Einige Isoimide, sowie deren Chlorhydrate werden durch Alkohole in die Ester von Amidsäuren verwandelt:

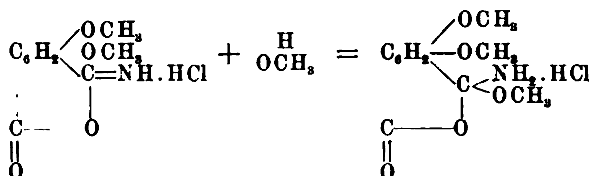


In manchen Fällen werden jedoch nicht die normalen, sondern die Isoester gebildet. Ein solcher Isoester entsteht z. B. bei dem Versuche, α-Hemipinaminsäureester darsustellen. Das Chlorhydrat desselben entwickelt mit Natriumnitrit Stickstoff und geht über in α-Monohemipinsäureester:

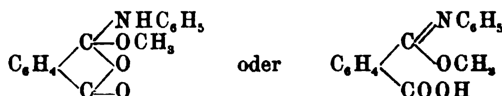


Dieser Reaction sowie der Basicität halber nimmt der Verfasser an, dafs die Isoester nach folgender Gleichung entstehen und nachfolgende Constitution haben:

[1]) JB. f. 1896, S. 132. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 323—348.



Behandelt man Phtalphenylisoimid mit absolutem Methylalkohol, so entsteht sowohl der normale als auch der Isoester. Letzterer bildet einerseits ein Chlorhydrat, andererseits auch ein Alkali- oder Silbersalz und kann daher nach einer der beiden Formeln zusammengesetzt sein:



Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung wird in den nachfolgenden Säuren die Carboxylgruppe esterificirt, die Cyangruppe dagegen in die $CONH_2$-Gruppe verwandelt: a) Cyanolauronsäure:



b) 2-Cyano-3-4-dimethyloxy-1-benzoësäure; c) 1-Cyano-3-4-dimethyloxy-2-benzoësäure. Aus den Säuren a) und c) entstehen hierbei die normalen, aus der Säure b) dagegen der Isoester. Methylester der α-Campheraminsäure:



Schmelzp. 152 bis 153°, löslich in Wasser; entsteht nicht durch directe Esterificirung von α-Campheraminsäure, sondern entweder durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung von Cyanolauronsäure oder durch Einwirkung von absolutem Methylalkohol auf α-Campherisoimidchlorhydrat, nachfolgender Verdünnung mit Wasser und Uebersättigung mit verdünnter Natronlauge. — Der Methylester der α-Camphermethylaminsäure:



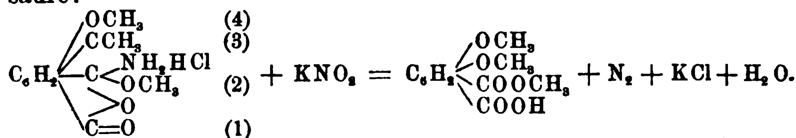
entsteht durch Behandeln von α-Camphermethylisoimid mit Methylalkohol; Schmelzp. 135 bis 136°, aus Benzol durch Petroläther gefällt. — Der Methylester der β-Campheraminsäure:



ist auf zwei Arten hergestellt, entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von β-Campheraminsäure oder durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung von β-Campherisoimidchlorhydrat mit verdünnter Natronlauge. Dieser Ester bildet aus Wasser Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 142°. Der analog hergestellte Aethylester der β-Campheraminsäure krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 94° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol und Aether. Der Methylester der β-Camphermethylaminsäure:



wird aus methylalkoholischer Lösung der Camphermethylaminsäure durch Einleiten von Salzsäuregas erhalten; Schmelzp. 68°. — Die α-Hemipinaminsäure läſst sich nicht direct esterificiren. Löst man α-Hemipinisoimidchlorhydrat in Methylalkohol und versetzt die Lösung mit Aether, oder sättigt man 2-Cyano-3-4-dimethoxy-1-benzoësäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas und fügt Aether hinzu', so erhält man das Chlorhydrat des Isomethylesters der α-Hemipinaminsäure, das leicht löslich ist in Wasser, Alkohol und Alkalien, unlöslich in Aether; Schmelzpunkt ca. 141°. Das entsprechende Chloraurat bildet in Wasser lösliche Täfelchen. Das Chlorhydrat entwickelt mit Kaliumnitrit Stickstoff und geht über in den α-Monomethylester der Hemipinsäure:



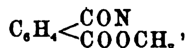
Der Methylester der β-Hemipinaminsäure entsteht sowohl aus β-Hemipinisoimid und Methylalkohol, als auch aus 1-Cyano-3-4-dimethoxy-2-benzoësäure, Methylalkohol und Salzsäuregas; Schmelzp. 173 bis 174°; fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Chloroform. Der Methylester der α-Hemipinbenzylaminsäure hat den Schmelzp. 96 bis 97°, der Methylester der β-Hemipinbenzylaminsäure 113°. Beide Ester entstehen aus den entsprechenden Isoimiden und Methylalkohol. Auf dieselbe Weise entstehen der Methylester der Succinphenylaminsäure:



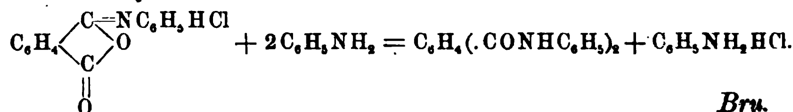
Schmelzp. 91 bis 96°, und der Methylester der Succinbenzylaminsäure:



Schmelzp. 61 bis 64°, aus den Isoimiden mit Methylalkohol. Erwärmt man Phtalphenylaminsäure mit Acetylchlorid kurze Zeit auf 60°, so entsteht das Chlorhydrat des Isomethylesters der Phtalphenylaminsäure, das durch Schwefelkohlenstoff abgeschieden wird. Löst man dies Chlorhydrat in Methylalkohol und versetzt mit Aether, so entstehen zwei Verbindungen, der normale Ester:



Schmelzp. 111 bis 113°, der in Lösung bleibt, und das Chlorhydrat des Isoesters, der sich in feinen Krystallen abscheidet. Dies Salz wird schon durch kochendes Wasser in Salzsäure und den Isoester der Phtalphenylaminsäure zerlegt. Der Ester zersetzt sich etwa bei 123°, giebt ein Silbersalz und ein Chlorhydrat und ist löslich in Aether, Alkohol und Salzsäure, unlöslich in Wasser. Aus dem Chlorhydrat dieses Isoesters entsteht beim Kochen mit Wasser Phtaldiphenyldiamid, Schmelzp. 151 bis 152°. Diese Verbindung wurde aufserdem erhalten aus Phtalphenylisoimidchlorhydrat und Anilin:



Bru.

Theod. Salzer[1]) untersuchte einige *norhemipinsaure Salze* im Hinblick auf seine Krystallwassertheorie, weil die in den Arbeiten von Freund und Horst[2]) über *Norhemipinsäure*, $C_6H_2\underset{[1]}{(OH)}\underset{[2]}{(OH)}\underset{[3]}{(COOH)}\underset{[4]}{(COOH)}$, enthaltenen Angaben über den Krystallwassergehalt der Säure mit den von ihm aufgestellten Regeln im Widerspruch stehen, und machte darauf aufmerksam, dafs die von Freund und Horst (l. c.) empfohlene Darstellungsweise der reinen Norhemipinsäure bezw. ihres sauren Ammoniumsalzes den Nachtheil hat, dafs die Säure in alkalischer Lösung, ebenso wie das nahestehende Brenzcatechin, aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und störende Zersetzungsproducte liefert. Das *saure norhemipinsaure Ammonium*, $NH_4C_8H_5O_6$, wurde durch Lösen der Rohsäure (1 Mol.) unter Zusatz von Ammoniak (1 Mol.) in der 20 fachen Menge Wasser gewonnen. Es löst sich in der 100 fachen Menge kalten Wassers und enthält kein Krystallwasser. Erst beim Erhitzen auf 135 bis 180° giebt es, offenbar unter Anhydridbildung, 1 Mol. Wasser ab. Das

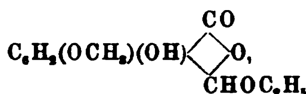
[1]) Ber. 30, 1101. — [2]) Ber. 27, 332.

Salz bildet also keine Ausnahme von der von ihm aufgestellten Regel. Wegen der grofsen Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des neutralen norhemipinsauren Ammoniaks wurden die weiteren Salze aus der mit 1 Mol. Ammoniak versetzten Lösung des sauren Ammoniumsalzes dargestellt. Das durch Fällen der mit 1 Mol. Ammoniak versetzten Lösung des sauren Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum gewonnene *neutrale norhemipinsaure Baryum*, $BaC_8H_4O_6 . H_2O$ (?), bildet einen gelatinösen, bald in kleine Prismen sich verwandelnden Niederschlag, welcher nach Freund und Horst (l. c.) 2 Mol. Krystallwasser enthalten soll, nach den Versuchen Salzer's aber höchstens nur 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das *neutrale norhemipinsaure Calcium* scheidet sich stets nur als gallertartiger Niederschlag ab und wurde ein Uebergang desselben in die krystallisirte Form nicht beobachtet. Das durch Versetzen der Lösung des sauren Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhaltene *saure norhemipinsaure Baryum*, $Ba(C_8H_5O_6)_2 . 3H_2O$, welches eine Ausnahme von Salzer's Regel darstellt, krystallisirt in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 100 bis 125° 3 Mol. Krystallwasser und bei 135 bis 180° weitere 2 Mol. Wasser verlieren unter gleichzeitiger Umwandlung in das goldgelbe, mit Wasser eine sauer reagirende, blaugrün fluorescirende Lösung gebende Salz eines Anhydrids. Das analog dem sauren Baryumsalze dargestellte *saure norhemipinsaure Calcium*, $Ca(C_8H_5O_6)_2 . 3H_2O$, bildet feine, in etwa 400 Thln. kalten Wassers lösliche Nadeln, welche in der Wärme zunächst 3 Mol. Krystallwasser und bei 150 bis 180° noch 2 Mol. Wasser abgeben. Das so entstehende Anhydridsalz verhält sich ebenso wie das analoge Baryumsalz. Diese Anhydridsalze enthalten vielleicht im Gegensatz zu den von Freund und Horst (l. c.) dargestellten Salzen das Metall voraussichtlich doch an Carboxyl gebunden. *Wt.*

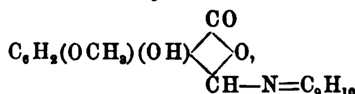
C. Liebermann[1]) hat seine Untersuchungen[2]) über die *Tautomerie der Orthoaldehydsäuren* fortgesetzt und nachgewiesen, dafs die Methylnoropiansäure sich der Opiansäure völlig analog verhält. Sie bildet, wie diese, zwei isomere Esterreihen, die normalen und die ψ-Ester, welche beide momentan in kalter verdünnter Sodalösung löslich und daraus unverändert wieder fällbar sind. Die n-Ester bilden sich beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodalkylen und die ψ-Ester beim Kochen der Säure mit Alkoholen. Der *Methylnoropiansäure-ψ-Aethyläther*:

---

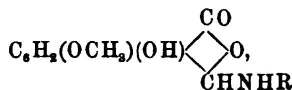
[1]) Ber. 30, 691. — [2]) JB. f. 1896, S. 1352 u. 1355.



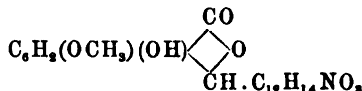
durch halbstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol, Extrahiren des nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden Rückstandes mit Benzol, worin der Ester löslich, die Säure unlöslich ist, und Fällen der Benzollösung mit Ligroin gewonnen, krystallisirt in weifsen, bei 104 bis 106° schmelzenden Nädelchen, löst sich glatt in verdünnter, kalter Sodalösung, bildet mit concentrirter Sodalösung ein schwer lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Salzsäure der Ester gröfstentheils unverändert wieder abgeschieden wird, und geht, ebenso wie der entsprechende ψ-Ester der Opiansäure, beim Abdampfen mit Wasser glatt in die Säure über. Der *Methylnoropiansäure-ψ-Methyläther* schmilzt bei 67 bis 71°. Der *Methylnoropiansäure-n-Aethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(CHO)COOC_2H_5$, wird durch vier- bis fünfstündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl als bei 102 bis 103° schmelzende Krystallmasse erhalten und löst sich in wenig kalter Sodalösung vollkommen mit gelblicher Farbe auf. Bei sehr vorsichtiger Neutralisation dieser Lösung scheidet er sich unverändert in feinen Nadeln aus. Hieran anschliefsend weist Verfasser darauf hin, dafs dem *Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid* die Oxyphtalidform:



und den Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen demgemäfs die allgemeine Formel:



und auch dem *Methylnorisonarcotin* die dem Isonarcotin analoge Formel:

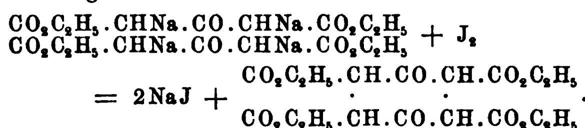


zukomme. Schliefslich untersuchte Verfasser noch, ob die 1-4-Aldehydsäuren mit offener Kette beim Behandeln mit aromatischen Basen sich ähnlich wie die Opiansäure und Phtalaldehydsäure verhielten. Er fand, dafs die schon von Hill und Palmer[1]) be-

[1]) JB. f. 1887, S. 1673.

schriebenen Verbindungen der Mucochlorsäure und Mucobromsäure mit Anilin den entsprechenden Opiansäureverbindungen nicht analog sind, und dafs auch die von Gräbe und Bossel[1]) dargestellte Benzaldehyddicarbonsäure sich den Aminbasen gegenüber nicht mehr ganz analog der Opiansäure und Phtalaldehydsäure verhält, da das *Benzaldehyddicarbonsäure-α-naphtylamid* nach der Formel $C_6H_3(-COOH, -CH{=}N-C_{10}H_8, -COOH)$ constituirt ist. Dasselbe schmilzt bei 202 bis 207° und eignet sich wegen seiner leichten Bildung, Abscheidung und Spaltung ausgezeichnet zur Reindarstellung der *Benzaldehyddicarbonsäure*, deren Schmelzpunkt bei 162 bis 165° gefunden wurde. *Wt.*

H. v. Pechmann und Ludwig Wolmann. Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester[2]). — Da Natriumacetessigester durch Jod zu Diacetylbernsteinsäureester condensirt wird, war zu erwarten, dafs Dinatriumacetondicarbonsäureester durch Behandlung mit Jod eine analoge Veränderung erfahre. Die Reaction könnte entweder in 1 Mol. oder zwischen 2 Mol. stattfinden. Im ersten Falle würde ein Trimethylen-, im zweiten Falle ein Hexamethylenderivat entstehen. Der Versuch ergab, dafs folgende Reaction stattfindet:



$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CHNa.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5.CHNa.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2$$
$$= 2NaJ + \begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5.CH.CO.CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix}.$$

Dieser *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester*[3]) tritt aber nur intermediär auf und wird von Jod unmittelbar zu *Hydrochinontetracarbonsäureester*, $C_{18}H_{22}O_{10}$, oxydirt. Die erhaltene Verbindung besitzt alle die für diesen angegebenen Eigenschaften. Die Reaction wurde in ätherischer Lösung vorgenommen und die Ausbeute betrug nur 10 bis 15 Proc. *Ht.*

H. Kunz-Krause[4]) wies in einer Mittheilung über die *sog. Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeesäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin* darauf hin, dafs die bei der Spaltung sowohl der Kaffeegerbsäure[5]), als auch der Maté-Gerbsäure[6]) entstehende, als Kaffeesäure bezeichnete Dioxyzimmtsäure, $C_6H_3(OH)_2CH{=}CHCOOH$, beim Erhitzen auf 200° unter Kohlensäureabspaltung in *Vinylbrenzcatechin (m-p-Dioxystyrol)*, $C_6H_3(OH)_2CH{=}CH_2$, übergeht, welches eine braune amorphe

---

[1]) JB. f. 1896, S. 1368. — [2]) Ber. 30, 2569—2571. — [3]) Nef, Ann. Chem. Pharm. 237, 35. — [4]) Ber. 30, 1617. — [5]) JB. f. 1884, S. 1449. — [6]) H. Kunz-Krause, Arch. Pharm. 231, 613.

Masse darstellt. Dieses Vicylbrenzcatechin (1-3-4) und dessen Aether, sowie auch gewisse andere Derivate desselben sind durch die carminrothe Färbung, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure geben, charakterisirt. Das rothe Reactionsproduct des Vinylbrenzcatechins mit concentrirter Schwefelsäure wird durch Ammoniak erst violett, dann gelb gefärbt, es ist unlöslich in Chloroform und Aether, dagegen löslich in Alkohol und zeigt die alkoholische Lösung blaue Fluorescenz. Das Vinylbrenzcatechin ist selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, es liefert dabei als weiteres Spaltungsproduct glatt Brenzcatechin. Auf Grund des hier nachgewiesenen leichten Ueberganges der Kaffeesäure in Dioxystyrol bezw. Brenzcatechin und in Anbetracht des Umstandes, dafs die als Kaffee- bezw. Maté-Gerbsäure bezeichnete Glycosylkaffeesäure im Pflanzenreiche wahrscheinlich eine ähnliche Verbreitung besitzt wie das Cholin, erscheint der Hinweis vielleicht berechtigt, dafs in allen den Fällen, in welchen bei der trockenen Destillation gerbstoffhaltiger Pflanzentheile bezw. sog. Gerbsäuren Brenzcatechin unter den Destillationsproducten nachgewiesen wird, dieses zersetzter Glycosyldioxyzimmtsäure (sog. Kaffeegerbsäure) bezw. dieser der Constitution nach sehr nahe stehender Gerbsäuren entstammen dürfte. *Wt.*

Hermann Kunz-Krause. Beiträge zur Chemie der sogenannten Gerbsäuren [Glycotannoide] [1]. — Die Gerbsäuren lassen sich in drei Hauptgruppen eintheilen: I. *Ausgangsverbindungen* (Tannogene nach Brämer), II. sogenannte Gerbsäuren nicht esterartiger, bezw. glycosidischer Natur (Ketongerbsäuren nach Etti), III. sogenannte Gerbsäuren mit esterartiger bezw. glycosidischer Natur, zu welchen die Glycotannoide und die Phloroglucotannoide gehören. Zu den Glycotannoiden gehört die im Pflanzenreiche wahrscheinlich weit verbreitete *Glycosyldioxyzimmtsäure* (Kaffee-, bezw. Mategerbsäure), die mit Phenylhydrazin ein bei 180° schmelzendes Glycosazon bildet und sich mit o-Phenylendiamin verbindet. Durch Bromwasser wird sie schon in der Kälte unter Bildung eines braunen, unlöslichen Bromproductes gespalten, der hierbei entstehende Zucker bleibt in Lösung. Die Glycosyldioxyzimmtsäure ist an sich und Säuren gegenüber sehr beständig. *Se.*

Erich Harnack. Ueber die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen [2]. — Es wurden folgende Resultate erhalten: 1. Bei Fütterung kleiner Mengen von

[1]) Chemikerzeit. 21, 941. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 115—124.

Tannin oder *Gallussäure* sind die in den Harn von Menschen und Hunden übergehenden Mengen von Gallussäure nur sehr gering; der gröfste Theil der in den Darm gebrachten oder in diesem aus Tannin entstandenen Gallussäure wird durch die Fäces ausgeschieden. 2. Sehr wahrscheinlich zersetzen sich kleine Mengen Gallussäure allmählich im Harn, man findet dann meist nur Spuren von *Pyrogallol.* Für die Untersuchung soll der Harn deshalb nicht eingedampft, sondern frisch mit Bleiessig gefällt werden, dann wird man niemals Pyrogallol finden. Im Organismus entsteht aus Tannin kein Pyrogallol. Wohl aber kann extra corpus durch oxydirende Einwirkungen aus dem Tannin Pyrogallol entstehen und es können die so entstandenen Oxydationsproducte des Tannins giftig wirken. 3. Bei Fütterung gröfserer Mengen von Gallussäure können reichlichere Mengen derselben in den Harn übergehen, doch scheinen in den Resorptionsverhältnissen erhebliche individuelle Differenzen zu bestehen. Alkalizusatz begünstigt den Uebergang der gefütterten Gallussäure in den Harn. 4. Bei Fütterung freien Tannins geht die unveränderte Substanz bei Menschen und Hunden nicht in sicher nachweisbarer Menge in den Harn über, wohl aber bei Einführung frisch hergestellter Alkalitannatlösung. Zur Isolirung und zum Nachweis des Tannins empfiehlt sich das Aussalzen durch gesättigte Kochsalzlösung und die Fällung mit Leimlösung oder globulinfreiem Albumin. 5. Zur Trennung kleiner Mengen von Pyrogallol und Gallussäure ist nur die Löslichkeit des ersteren in kochendem Benzin brauchbar, während alle unterscheidenden Reactionen ein unsicheres Resultat ergeben. *Ld.*

T. H. Norton and H. E. Newmann. On a soluble Compound of Hydrastin with Monocalcium phosphate[1]. — Durch 80stündiges Zusammenreiben einer concentrirten Lösung von Monocalciumphosphat mit Hydrastin entsteht eine harzige Masse, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 105° bei 126 bis 128° schmilzt. Sie hat die Zusammensetzung $2\,Ca(H_2PO_4)_2\,3\,C_{21}H_{21}NO_6$. Durch kürzere Einwirkung entstehen hydrastinärmere Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Das krystallinische Pikrat hat folgende Formel: $[C_6H_2(NO_2)_3OH\,.\,C_{21}H_{21}NO_6]$. Das amorphe Sulfat und Chlorid enthalten 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Hydrastin. *Bru.*

C. Liebermann und H. Voswinkel. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs[2]. — *Cochenillefarbstoff* wurde in alkalisch-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 838—840. — [2]) Ber. 30, 688—691.

wässeriger Lösung mit Kaliumpersulfat oxydirt. Aus der angesäuerten Lösung konnte mittelst Aether ein Gemenge mehrerer Säuren erhalten werden, von denen die beiden der Hauptmenge nach vorhandenen durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser getrennt werden konnten. Die in Lösung bleibende, leichter lösliche Säure wurde mittelst Bleiacetat niedergeschlagen und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in reinerer Form wiedergewonnen. Beide Säuren sind stickstofffrei. Die leichter lösliche *Cochenillesäure* ($C_{10}H_8O_7$?) löst sich leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Eisessig und Aceton, fast gar nicht in Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig in Benzol und Aether. Sie bildet feine, weifse Nädelchen, welche bei 224 bis 225° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid schön roth gefärbt. Bromwasser giebt mit der wässerigen Lösung einen Niederschlag von weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln einer *Tribromcresotinsäure*, $C_6Br_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$. Die schwerer lösliche *Coccinsäure* ($C_9H_8O_5$?) löst sich in Alkohol sehr leicht auf. Im reinen Zustande bildet sie feine Nadeln, welche bei 293° unter Zersetzung schmelzen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine mehr violette Färbung. Bei beiden Säuren ergaben die Calciumsalze etwas schwankende analytische Zahlen. *Sd.*

Dieselben. Zur Kenntnifs des Cochenillefarbstoffs. II. [1]. — Anschliefsend an die vorhergegangenen Untersuchungen wurden nunmehr die Formeln für die *Cochenillesäure* zu $C_{10}H_8O_7$ und für *Coccinsäure* zu $C_9H_8O_5$ festgestellt. Es ergab sich, dafs die Salze (Calciumsalze) der beiden Säuren ihr Krystallwasser schwer vollständig abgeben, und dafs erst bei 180° das Krystallwasser vollständig entweicht. Das *cochenillesaure Silber* hält selbst bei 75° 1 Mol. Krystallwasser fest; das durch Erhitzen aus seiner wässerigen Lösung gefällte *Calciumsalz* enthält, bei 130° getrocknet, noch 7 Mol. Wasser, und das ebenso gewonnene *Baryumsalz* enthält bei der gleichen Temperatur noch 2 Mol. Wasser. Die Cochenillesäure ist dreibasisch. Der *Trimethylester* krystallisirt und schmilzt bei 78 bis 80°, der *Triäthylester* bildet ein farbloses, zähes Oel. Diese Ester können nur aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodalkylen gewonnen werden, da sich die Säure gegenüber den Alkoholen und Salzsäure, der V. Meyer-schen Regel entsprechend, indifferent zeigt. Durch Alkalihydroxyde wird der Triäthylester partiell verseift und es entsteht die

[1]) Ber. 30, 1731—1744.

Cochenillediestersäure, $C_6H(OH)(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2(CO_2H)$, welche in farblosen Nadeln oder Benzoësäure ähnlichen Blättchen vom Schmelzp. 136 bis 137° krystallisirt. Diese Estersäure giebt mit Eisenchlorid keine rothe Färbung; Chlorcalcium und Chlorbaryum geben in der ammoniakalischen Lösung der Säure keine Niederschläge. *Acetylcochenillesäure*, $C_6H(OC_2H_3O)(CH_3)(CO_2H)_3$, aus Cochenillesäure und Acetylchlorid bei 100° gewonnen, bildet, aus Benzol oder Ligroin umkrystallisirt, leicht zersetzliche Blättchen. Die *Tribromkresotinsäure* liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam die symmetrische Kresotinsäure vom Schmelzp. 210°. Dieselbe Säure entsteht leicht beim Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf 200 bis 210°. Wird das Erhitzen jedoch kurze Zeit auf 170° gehalten, so entsteht auch die *α-Coccinsäure*, welche auch bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Persulfat gebildet wird. Diese α-Coccinsäure erwies sich bei näherer Untersuchung identisch mit der *Oxyuvitinsäure* von Oppenheim und Pfaff[1]). Erhitzt man die Cochenillesäure längere Zeit auf 250 bis 260°, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, so bildet sich ein Sublimat von Nadeln, welche bei 166 bis 168° schmelzen und das *Anhydrid* einer *β-Coccinsäure*, $C_6H_2(OH)(CH_3)CO{-}O{-}CO$ (Ring zwischen C_6H_2 und dem letzten CO), sind. Dieses Anhydrid löst sich in kochendem Wasser oder in Alkalien unter Bildung der *β-Coccinsäure*, $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ (1-5-2-3), auf, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, bei 155 bis 157° schmilzt, mit Eisenchlorid keine Rothfärbung giebt, dagegen mit Resorcin geschmolzen eine schöne Fluoresceïnreaction liefert. Das *Silbersalz* dieser Säure, $C_9H_6O_5Ag_2$, ist eine weiſse, pulverige Fällung; es ist wasserfrei. Die aus den gewonnenen Resultaten gezogenen Schlüsse führen mit groſser Wahrscheinlicheit zu der Annahme, daſs das *Carminroth* ein Hydrinden- oder Bishydrindenderivat sei. *Sd.*

W. v. Miller u. Rohde. Ueber Carminsäure[2]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchungen[3]) wurde nunmehr eine nach dem Verfahren von Schunck und Marchlewski[4]) gereinigte krystallisirte *Carminsäure* der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Schwefelsäure unterworfen. Es wurde ein Gemisch verschiedener Acetylverbindungen erhalten, welches jedoch im Wesentlichen zwei Verbindungen enthielt: eine in kleinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 210° (unter Zersetzung) krystallisirende, durch Weiteracetylirung in die zweite Verbindung

[1]) Ber. 7, 932. — [2]) Ber. 30, 1759—1766. — [3]) JB. f. 1893, S. 1230. — [4]) Ber. 27, 2979.

überführbare Substanz, und eine in langen, hellgelben Nadeln krystallirende Verbindung, welche bei 155 bis 165° schmilzt und als das Endproduct der Acetylirung angesehen werden mufs. Die Titration dieses letzteren Acetylderivates mit Alkalicarbonat ergab, dafs diese Verbindung noch eine Carboxylgruppe enthalten müsse. Die Analysen nochmals aus Essigsäure umkrystallsirter Carminsäure, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung derselben und ihres Acetylderivates machte für sie die Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$ wahrscheinlich. Kocht man eine Lösung von Carminsäure und Anilin in 50proc. Alkohol und läfst die filtrirte Lösung stehen, so scheidet sich eine *Anilinverbindung*, $C_{30}O_{14}NH_{29}$, in rothen Nadeln ab, welche gegen 190° unter Zersetzung schmilzt. In ganz analoger Weise konnte eine *Chinolinverbindung der Carminsäure*, $(C_{24}H_{22}O_{14})(C_9H_7N)$, in rothen Schuppen erhalten werden, welche gegen 220° unter Zersetzung schmilzt. Die zwei Eingangs beschriebenen Acetylverbindungen sind demnach als Hexa- und Octoacetylderivate der Carminsäure anzusehen. *Sd.*

Aldehyde.

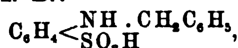
L. Bouveault. Application de la méthode de M. M. Friedel-Crafts à la préparation des acétones et des aldehydes aromatiques [1]). — Verfasser ist nicht der Ansicht, dafs die von Verley [2]) vorgeschlagene Modification der Friedel-Crafts'schen Synthese (Anwendung des Vacuums) bei der Darstellung der Homologen des Acetophenons von Vortheil ist. Er hat ohne diese Mafsnahme ebenso gute, ja sogar bessere Ausbeuten (80 bis 90 Proc.) erhalten und weist darauf hin, dafs auch schon Claus und Wollner [3]) das Methyl-p-xylylketon nach der Friedel-Crafts-schen Reaction in verhältnifsmäfsig guter Menge (aus 100 g Xylol 60 g reines Keton) erhielten. Während Rousset [4]) Naphtylketone im Allgemeinen ebenfalls in sehr guter Ausbeute nach der Friedel-Crafts'schen Reaction gewann, war das Resultat bei dem Acetylnaphtalin wegen reichlicher Harzbildung weniger günstig (42 Proc.). Es wäre zu versuchen, ob in diesem Falle die Verley'sche Methode Vorzüge aufweist. *Th.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde [5]).

---

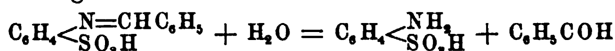
[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1020—1022. — [2]) Daselbst, S. 906. — [3]) JB. f. 1885, S. 1644. — [4]) JB. f. 1896, S. 1414. — [5]) Patentbl. 18, 591.

D. R.-P. Nr. 93539. — Die Sulfosäuren aromatischer Benzylbasen und Nitrobenzylbasen, z. B.:



$$C_6H_4<{}^{NH\,.\,CH_2C_6H_5}_{SO_3H},$$

werden in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Benzylidensulfosäuren oxydirt und diese durch verdünnte Mineralsäuren nach der Gleichung:



$$C_6H_4<{}^{N=CHC_6H_5}_{SO_3H} + H_2O = C_6H_4<{}^{NH_2}_{SO_3H} + C_6H_5COH$$

in aromatische Aminsulfosäuren und Aldehyde zerlegt. *Se.*

Dieselben. Darstellung aromatischer Aldehyde[1]. D. R.-P. Nr. 91503 und 92084[2]. — Aromatische Aldehyde stellt man aus dem entsprechenden Benzylanilin oder Toluidin dar durch Oxydation in saurer Lösung, etwa mittelst Bichromat. Einerseits wird dabei die Benzylverbindung zur Benzyliden-(Benzal-)verbindung oxydirt und andererseits dieser letztere Körper durch die anorganische Säure in Aldehyd und Anilin gespalten. Die Reaction verläuft gemäfs den beiden Gleichungen: $C_6H_5NHCH_2\,.\,C_6H_5-H_2 = C_6H_5N:CH\,.\,C_6H_5$; $C_6H_5N:CHC_6H_5 + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO$. Durch beliebige Substitutionen läfst sich der als Endproduct erhaltene Aldehyd variiren. Das eben beschriebene Verfahren des Patentes Nr. 91503 wird dahin abgeändert, dafs nicht in saurer Lösung, sondern in Acetonlösung mit neutralen oder alkalischen Oxydationsmitteln gearbeitet wird, das Zwischenproduct erst isolirt und dann mit Mineralsäuren gespalten wird in Base und Aldehyd. *Ldt.*

Kestner et Co. Préparation des aldéhydes aromatiques[3]. Franz. Pat. Nr. 255576. — Das Verfahren besteht darin, dafs man Chloroxaläther in Gegenwart von Chloraluminium mit aromatischen Chloriden behandelt, den entstehenden Glyoxyläther verseift, mittelst eines aromatischen Amins ein Imid darstellt, welches mit Mineralsäuren den Aldehyd und das Salz des Amins liefert. Man mischt also z. B. Anisol, Aethylchloroxalsäureester mit Schwefelkohlenstoff und Chloraluminium, verseift den entstandenen Ester der Glyoxylsäure, kocht dieselbe zwei Stunden lang mit Anilin, destillirt dieses dann im Vacuum ab und führt das Phenylimid mit 20- bis 25proc. Schwefelsäure in den Aldehyd und das Anilinsalz über. *Ldt.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Anilin. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde[4]. Franz. Pat.

---

[1]) Patentbl. 18, 205. — [2]) Daselbst, S. 322. — [3]) Monit. scientif. [4] 11, II, 3—4. — [4]) Daselbst, S. 48.

Nr. 258051. — Nach diesem Verfahren werden Monobenzylanilin, seine Homologen oder seine Substitutionsproducte in der Kälte durch Permanganat oxydirt und hierauf das entstandene Benzylidenderivat durch Einwirkung von Mineralsäuren in Aldehyd zersetzt. Zu diesem Zweck versetzt man eine Lösung von Benzylanilin in Aceton allmählich unter guter Kühlung und unter lebhaftem Umrühren mit einer kalt gesättigten Lösung von 12,5 kg Permanganat auf 18 kg Benzylanilin. Nach Entfärbung der Flüssigkeit trennt man vom Mangandioxyd und destillirt bei gemäſsigter Temperatur das Aceton ab. Zum Rückstand fügt man 10 bis 15 kg Salzsäure oder eine andere Säure in äquivalenter Menge hinzu und leitet Wasserdampf ein. Der entstandene Aldehyd destillirt mit den Wasserdämpfen über, während das Anilin als Chlorhydrat zurückbleibt. *Kb.*

E. Knoevenagel. Verfahren zur Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Radicalen enthalten. D. R.-P. Nr. 94132 [1]). — Bei dem genannten Condensationsverfahren condensirt sich zunächst 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. des Acetessigesters bezw. ähnlicher Körper unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Diese erste Phase der Reaction läſst sich leicht fixiren, wenn von beiden Componenten gleiche Moleküle angewandt werden. So condensirt sich Malonsäureester bei Gegenwart von Aethylamin mit Citral zu *Citrylidenmalonsäureester* (Siedep. 203° unter 15 mm Druck). Aus Acetessigester und Acetaldehyd bildet sich unter dem Einfluſs von Piperidin *Aethylidenacetessigester*, aus Benzylcyanid und Benzaldehyd unter der gleichen Bedingung *Benzylidenbenzylcyanid* (*α-Phenylzimmtsäurenitril*), Schmelzp. 86°. *Se.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Tann i. Els. Darstellung aromatischer Aldehyde durch Erhitzen der entsprechenden Glyoxylsäuren mit primären aromatischen Aminen. D. R.-P. Nr. 94018 [2]). — Beim Erhitzen der betreffenden Glyoxylsäure mit einem primären aromatischen Amin (Anilin u. s. w.) bildet sich unter Kohlensäureentwickelung das Anilid des Aldehyds, aus dem dann durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure der Aldehyd in guter Ausbeute gewonnen wird. *Se.*

W. J. Comstock. Ueber die molekulare Umlagerung der Oxime vermittelst gewisser Metallsalze [3]). — Verfasser wies darauf

---

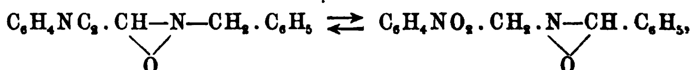
[1]) Patentbl. 18, 732. — [2]) Daselbst, S. 643. — [3]) Amer. Chem J. 19, 485—492.

hin, dafs die zuerst von Beckmann[1]) beobachtete Umlagerung des gewöhnlichen Benzaldoxims in sein Stereoisomeres und die Umlagerung eines Oxims in das Amid bezw. substituirte Amid auch unter dem Einflufs gewisser Metallsalze, wie Kupferchlorür, Kupferbromür und Antimontrichlorid vor sich geht. Er fand, dafs beim Behandeln einer Lösung von Benzantialdoxim in kaltem Benzol oder Toluol mit Kupferchlorür eine Verbindung entsteht, welche 2 Mol. Oxim und 1 Mol. Kupferchlorür, aber an Stelle des Antialdoxims das stereoisomere Synaldoxim enthält. Beim Kochen der Benzol- bezw. Toluollösung der Kupferchlorüroximverbindung scheidet sich Knpferchlorür aus und das Oxim geht in das Amid bezw. substituirte Amid über. Das Bestreben eines Oxims, mit Kupferchlorür die molekulare Verbindung zu bilden, ist so grofs, dafs, wenn man z. B. eine wässerige Kupferchloridlösung mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von Acetoxim versetzt, ein Theil des Acetoxims in Aceton und Hydroxylamin gespalten wird, welches letztere das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt, das sich mit dem anderen Theile des Oxims zu dem Kupferchlorüracetoxim verbindet. Das beim Behandeln einer Lösung von Benzantialdoxim in kaltem, trockenem Toluol mit Kupferchlorür im geringen Ueberschufs entstehende *Kupferchlorürbenzsynaldoxim*, $(C_6H_5CH=NOH)_2 . CuCl$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich in der Lösung und rascher noch an der Luft dunkelgrün färben. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Das Benzsynaldoxim wird aus der Verbindung abgeschieden, indem man sie mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt und in die vom Kupferniederschlage abfiltrirte Lösung Kohlensäure einleitet. Das Kupferchlorürbenzsynaldoxim wird ebenfalls erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzantialdoxim mit einer alkoholischen Kupferchloridlösung versetzt, wobei ein Theil des Kupferchlorids zu Chlorür reducirt wird, welches sich mit dem Oxim zu Kupferchlorürbenzsynaldoxim verbindet. Beim Erhitzen der Benzol- bezw. Toluollösung des Kupferchlorürbenzsynaldoxims wurde Benzamid gebildet. Benzaldehyd und wahrscheinlich Benzonitril sind die Nebenproducte bei dieser Reaction. Kupferbromür wirkt in ähnlicher Weise auf das Benzaldoxim wie das Kupferchlorür. *Zimmtaldoxim* giebt mit Kupferbromür ein in kleinen, gelben Nadeln krystallisirendes Additionsproduct, welches beim Erhitzen in Toluollösung Zimmtsäureamid lieferte. Beim Erwärmen von *Oenanthaldoxim* mit Kupferbromür in Ligroinlösung

[1]) JB. f. 1886, S. 670; f. 1887, S. 1154 ff.; f. 1889, S. 1157 ff.

entsteht ein Additionsproduct in langen, durchsichtigen Prismen. Das beim Behandeln einer Lösung von Acetoxim in trockenem Benzol, Toluol oder Ligroin mit Kupferchlorür entstehende *Kupferchlorüracetoxim*, $(C_3H_6NOH)_2CuCl$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Tafeln oder schiefen Prismen, welche beim Stehen an der Luft schnell gelbliche Farbe annehmen. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es erweicht unterhalb 80° und ist bei 96° vollständig geschmolzen. Seine Bildung unter Anwendung von Kupferchlorid ist schon oben erwähnt. Das der Kupferchlorürverbindung analog dargestellte *Kupferbromüracetoxim*, $(C_3H_6NOH)_2CuBr$, bildet hexagonale Tafeln oder dicke, durchsichtige, schiefe Prismen, schmilzt bei 121 bis 122°, färbt sich langsamer beim Stehen an der Luft und ist auch schwerer löslich wie die Kupferchlorürverbindung. Eine Umwandlung in Methylacetamid gelang bei beiden Verbindungen nicht. *Acetophenonoxim* giebt beim Behandeln mit Kupferchlorür in Toluollösung eine in dünnen, farblosen, sich aber an der Luft schnell dunkel färbenden Tafeln krystallisirende Verbindung. Die Umlagerung beim Kochen der Lösung verläuft nicht glatt. *Kupferchlorürbenzophenonoxim*, $[(C_6H_5)_2C{=}NOH]_2CuCl$, durch Behandeln von Benzophenonoxim in methylalkoholischer Lösung mit Kupferchlorür im Ueberschufs unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder auch durch Behandeln des Oxims mit Kupferchlorür in einem Gemisch von Salzsäure, Methylalkohol und Chloroform dargestellt, bildet kleine, dicke, gelbe Tafeln. Beim Kochen des Benzophenonoxims in Toluollösung mit Kupferchlorür oder Kupferbromür entstand in der Hauptsache Benzophenon. Beim Erhitzen von Benzophenonoxim mit Antimontrichlorid wurde dagegen *Benzanilid* erhalten. *Wt.*

C. Neubauer. Intramolekulare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime[1]). — Zwischen dem N-Benzyläther des p-Nitrobenzaldoxims und dem N-p-Nitrobenzyläther des Benzaldoxims herrscht das Gleichgewicht:



$$C_6H_4NO_2.CH\!-\!N\!-\!CH_2.C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_4NO_2.CH_2.N\!-\!CH.C_6H_5,$$
(in beiden Formeln verbindet O die beiden Atome C und N)

wenn der erste Aether in alkoholischer Lösung mit sehr wenig Natriumäthylat erwärmt wird. Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim geht ebenfalls in m-Nitrobenzylisobenzaldoxim über, ohne dafs die

[1]) Ann. Chem. 298, 187—201.

Reaction erkennbar umkehrbar ist. Benzylisoanisaldoxim ist dieser Umlagerung unfähig. Ueber den Mechanismus dieser Reaction kann man nach dem Verfasser nur Vermuthungen haben. Vielleicht bildet das Natriumäthylat Anlagerungsproducte, die dann bei der Spaltung Umlagerung bewirken. Als 5 g Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim in 60 g Alkohol gelöst und unter Zusatz von acht Tropfen Aethylat (0,5 g Na : 10 g Alkohol) anderthalb Stunden gekocht wurden, waren 2,5 g umgewandelt worden. 1 g des Ausgangskörpers wurde 50 Stunden erhitzt und gab neben viel Harz 0,5 g des Isomeren, vom Ausgangskörper war nichts mehr vorhanden. Die Umwandlung geht hier um so schneller und vollständiger, je gröfser die Menge des angewandten Aethylats ist. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs es auf diesem Wege nicht gelingt, vom m-Nitrobenzylisobenzaldoxim zum Benzyl-m-nitroisobenzaldoxim zu gelangen, die Reaction ist also nicht umkehrbar. — *m-Nitrobenzyl-m-nitroisobenzaldoxim* wurde aus *β-m-Nitrobenzylhydroxylamin*, Nadeln, Schmelzp. 79,5 bis 80,5°, und m-Nitrobenzaldehyd in Form eines schwer löslichen Krystallbreies erhalten. Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 189°. *Benzylisoönanthaldoxim* vom Schmelzp. 78° (H. Goldschmidt 83°) wurde der Umlagerung unterworfen. Aufser unverändertem Ausgangsmaterial wurde ein Oel erhalten, das sich in Benzaldehyd und eine stark reducirende Substanz spalten liefs und vielleicht *Oenanthylisobenzaldoxim* war. *Benzylisozimmtaldoxim* lagert sich nicht um, Benzyl-o-chlorisobenzaldoxim ebenfalls nicht. *Benzyl-o-nitroisobenzaldoxim* liefs ebenfalls nach zweistündigem Kochen keine Veränderung erkennen. Ebenfalls lagern sich *Benzyl-m-nitroisozimmtaldoxim* und *Benzyl-p-oxyisobenzaldoxim* nicht um. *Benzylisosalicylaldoxim* konnte ebenso wenig wie die p-Verbindung in das Isomere verwandelt werden. — Aus dem *β*-Di-p-chlordibenzylhydroxylamin wurde nach Behrend u. König[1]) durch Oxydation *p-Chlorbenzyl-p-chlorisobenzaldoxim* erhalten. Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 141°. Dieser Körper gab beim Spalten mit Salzsäure *β-γ-Chlorbenzylhydroxylamin*, $C_6H_4ClCH_2NHOH$, dessen salzsaures Salz, lange, prismatische Krystalle, bei 165 bis 166° schmilzt, während die freie Base selbst aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmelzp. 87 bis 88° krystallisirt. Die freie Base ist leicht zersetzlich. Aus diesem Hydroxylamin und Benzaldehyd wurde das in rhombischen Blättchen aus verdünntem Alkohol krystallisirende *p-Chlorbenzylisobenzaldoxim* vom Schmelzp. 125 bis 126° gewonnen. Das Iso-

[1]) JB. f. 1891, S. 1235.

mere, ***Benzyl-p-chlorisobenzaldoxim***, entsteht aus p-Chlorbenzaldehyd und *β*-Benzylhydroxylamin uud schmilzt bei 121°. Bei dem Umlagerungsversuche wurde, von beiden Richtungen ausgehend, ein bei 94° schmelzendes Product erhalten, welches sich als eine aus den beiden Isomeren zusammengesetzte Doppelverbindung erwies und auch synthetisch erhalten wurde. Nach der Molekulargewichtsbestimmung war in der Benzollösung diese Verbindung vollkommen gespalten. Umlagerung und Umkehrbarkeit wurde demnach nur hier und bei den p-Nitroderivaten beobachtet. Zum Schlufs giebt Verf. noch eine bequeme, dem Platner'schen Verfahren zur Darstellung von *β*-Benzhydrylhydroxylamin nachgebildete Darstellungsmethode des *β*-Benzylhydroxylamins. *Mr.*

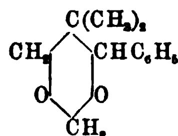
W. P. Jorissen. Sauerstoffactivirung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd[1]). — Verfasser fand, dafs bei Oxydation von Triäthylphosphin an der Luft immer mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von Triäthylphosphinoxyd nothwendig ist. Bei Gegenwart von Wasser dagegen wird nur der für das Oxyd nöthige Sauerstoff aufgenommen. Triäthylphosphin entfärbt unter Mitwirkung von Luft Indigolösung und bleicht den Kork, bildet also activen Sauerstoff. Durch quantitative Bestimmung der Indigoentfärbung wurde festgestellt, dafs das Phosphin gerade so viel Sauerstoff activirt, als es selbst zur Oxydation zu Oxyd aufgenommen hat. Auch bei Oxydation des Benzaldehyds wird Sauerstoff activirt und zwar tritt die Oxydation des Aldehyds im Sonnenlichte viel schneller als im Dunkeln ein. Hierbei wird Jodkaliumstärke gebläut, ebenso Indigosulfosäure, endlich Ferrocyankalium zu Ferricyankalium oxydirt. Auch bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dafs Benzaldehyd gerade so viel Sauerstoff activirt, als er selbst bei Oxydation zur Benzoësäure aufnimmt. Bei Oxydation von Phosphor, Wasserstoff und Metallen tritt ebenfalls Sauerstoffactivirung ein nach Versuchen von Schönbein, Clausius, Traube, Bodländer, Hoppe-Seyler und Baumann, und die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist gleich der Menge des activirten. Zur Erklärung dieser Thatsache nehmen die meisten Forscher Trennung des Sauerstoffmoleküls in Atome an, nur Traube setzt nicht Sauerstoff-, sondern Wasserspaltung in H und OH voraus und nimmt an, dafs die Sauerstoffactivirung nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht. *Ltm.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 34—53.

Richard Reik. Ueber das aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd entstehende Glycol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure[1]). — Das von Fossek und Swoboda[2]) durch Condensation von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit 13,5 proc. alkoholischem Kali erhaltene primär-secundäre *β-Glycol*, $C_{11}H_{16}O_2$, läfst sich in guter Ausbeute erhalten, wenn beide Aldehyde im Molekularverhältnifs 2:1 in einer Kältemischung tropfenweise mit der berechneten Menge von 7 proc. alkoholischem Kali zusammengebracht und bis zum Verschwinden des Geruches nach Isobutyraldehyd sich selbst überlassen werden. Eine 0,8 proc. Kaliumpermanganatlösung oxydirt das Glycol bei 70° zu *Essigsäure*, *Benzoësäure* und *Isopropylphenylketon*; der Verlauf dieser Reaction spricht dafür, dafs dem Glycol, $C_{11}H_{16}O_2$, die ihm von Lieben[3]) zugetheilte Formel $(CH_3)_2=C(CH_2OH)-CHOH-C_6H_5$ zukommt. Beim andauernden Erhitzen des Glycols, $C_{11}H_{16}O_2$, mit der 20 fachen Menge 14 proc. Schwefelsäure entstehen zwei Körper: der *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, und die *Verbindung*, $C_{12}H_{16}O_2$. Der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, siedet bei 182 bis 183°, er ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Brom liefert mit ihm ein *Dibromid*, $C_{10}H_{12}Br_2$, 1 proc. Kaliumpermanganatlösung oxydirt ihn zu *Benzoësäure* und *Essigsäure*; mit dem durch Erhitzen der Phenyloxypivalinsäure[4]) entstehenden *β-Butenylbenzol*[5]) ist er identisch. Der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, ist demnach als *β-Butenylbenzol (2-Methyl-3-Phenyl-Propen-2)*, $(CH_3)_2 . C=CH . C_6H_5$, aufzufassen. — Die Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ ist ein gelbes, zwischen 240 und 250° übergehendes Oel, das in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Es ist specifisch schwerer wie Wasser, destillirt unter 15 mm Druck constant bei 135° und erstarrt zu schön ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 39°. Es gelang nicht, diesen Körper zu bromiren oder zu acetyliren, auch ein Oxim oder Hydrazon desselben liefs sich nicht darstellen. Es ergab sich schliefslich, dafs die Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ mit dem *Formal* (Methylenäther) des *Glycols*, $C_{11}H_{16}O_2$, identisch ist, das sich beim Erwärmen des Glycols mit Formaldehyd und Salzsäure vom spec. Gew. 1,19[6]) bildet. Es kommt somit der Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$ die Constitutionsformel:

---

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 598—612. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, S. 1143 f. — [3]) JB. f. 1896, S. 659. — [4]) JB. f. 1882, S. 968. — [5]) JB. f. 1879, S. 614; f. 1882, S. 968. — [6]) Apel und Tollens, Ann. Chem. **289**, 44.



zu. Der Verlauf der Reaction, durch welche die beiden Körper, $C_{10}H_{12}$ und $C_{12}H_{16}O_2$, aus dem *Glycol*, $C_{11}H_{16}O_2$, dem *2-2-Dimethyl-3-phenylpropan-1-3-diol*, mittelst verdünnter Schwefelsäure gebildet werden, ist ein ganz ungewöhnlicher. Auf die von Reik und in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung von Lieben gegebenen Erklärungen dieser Reaction sei verwiesen. *Se.*

W. Schieber. Ueber die Verbindungsgrenze des Benzaldehyds mit Blausäure in verdünnter Lösung [1]). — Die Angabe Fromm's [2]), in einem Bittermandelwasser, das nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches aus Wasser, Alkohol und Blausäure zusammengesetzt ist, werde das Maximum der Verbindungsfähigkeit zu *Benzylidencyanhydrin* bei einem Verhältniſs von 1 Thl. Cyanwasserstoff auf 7 Thle. Benzaldehyd erreicht, ist nach Schieber's Versuchen unrichtig. *Se.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen [3]). — Als Product der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll hatte Verfasser eine bei 129 bis 130° schmelzende Base kennen gelehrt [4]), welche er als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnet, um dieselbe von dem bei 161° schmelzenden Diphenyloxäthylamin zu unterscheiden, welches Goldschmidt und N. Polonowska [5]) durch Reduction des Benzoinoxims bezw. Benzilmonoxims erhalten haben. Wie Söderbaum [6]) nachgewiesen hat, entsteht auch bei der letzterwähnten Reduction eine niedriger schmelzende Base in geringer Menge, von welcher Verfasser nachgewiesen hat [7]), daſs sie mit seiner bei 129 bis 130° schmelzenden Base identisch ist. Eine genaue Untersuchung der Krystallformen der salzsauren Salze dieser Basen unter verschiedenen Bedingungen stellte fest, daſs es entsprechend der Theorie von van 't Hoff zwei Basen der Formel $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).C_6H_5$ giebt, von denen die eine bei 129 bis 130°, die andere bei 163° schmilzt. Das salzsaure Salz der ersteren krystallisirt aus Wasser in monoklinen Krystallen, aus Methylalkohol in charakteristischen sechsseitigen Blättchen, welche Methylalkohol enthalten und an der

---

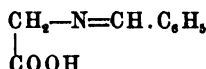
[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 571; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 976. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 254. — [3]) Ber. 30, 1525—1527. — [4]) Ber. 28, 1866. — [5]) JB. f. 1887, S. 956; f. 1888, S. 1342 f. — [6]) Ber. 28, 2522. — [7]) JB. f. 1896, S. 1120.

Luft rasch verwittern. Das Salz der hochschmelzenden Base vermag sowohl hexagonal als monoklin zu krystallisiren. *Hr.*

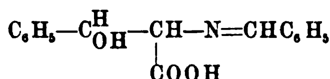
E. Erlenmeyer jun. Ueber die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. Benzylamin andererseits[1]). — Wie früher[2]) mitgetheilt, wirkt Benzaldehyd auf Glycocoll bei Gegenwart von alkoholischem Natron unter Bildung folgender Producte ein:



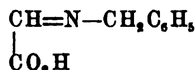
welche als Benzylidenderivate der Diphenyloxäthylaminbasen und der Phenyl-α-amidomilchsäure zu betrachten sind. Die eigenthümliche Reaction scheint auf folgende Weise zu Stande zu kommen. Die Benzylidenverbindung des Glycocolls:



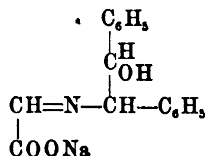
kann sich einerseits mit Benzaldehyd condensiren zu dem Körper:



andererseits aber durch Verschiebung der doppelten Bindung in eine Verbindung der Glyoxylsäure mit Benzylamin übergehen:



Unter den Versuchsbedingungen ist nun die CH_2-Gruppe dieser Benzylaminglyoxylsäure fähig, mit Benzaldehyd zu der alkoholähnlichen Verbindung:



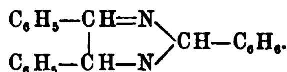
zusammenzutreten, welche in alkalischer Lösung in Glyoxylsäure und Diphenyloxäthylaminbase gespalten wird. Thatsächlich läfst sich die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen auch nachweisen, wenn direct Benzylamin auf Benzaldehyd einwirkt. In diesem Falle verläuft jedoch die Reaction nur sehr langsam. *Mg.*

[1]) Ber. 30, 1527—1531. — [2]) Ber. 28, 1866.

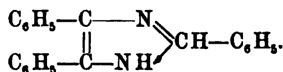
Marcel Delépine. Hydrobenzamid, Amarin, Amarinhydrat und Lophin. Thermochemie[1]. — Delépine theilt über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde einige thermochemische Daten mit. Die Verbrennungswärme des Hydrobenzamids:



beträgt danach 2666,1 Cal. bei constantem Volumen, 2668,1 Cal. bei constantem Druck. Daraus ergiebt sich für die Bildungswärme von festem Hydrobenzamid die Formel: $C_{21} + H_{18} + N_2 = C_{21}H_{18}N_2$ — 66,8 Cal. Beim Erhitzen von Hydrobenzamid auf 130° während zweier Stunden entsteht nach Bertagnini das isomere Amarin von der Formel eines Triphenylglyoxalidins:

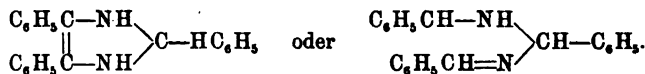


Delépine findet, dafs das nach der gewöhnlichen Vorschrift dargestellte Amarin, welches bei 100° schmilzt, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält. Das wasserfreie Amarin schmilzt bei 130 bis 131°. Auf das Uebersehen dieses Umstandes sind die Angaben von Claus[2] über ein Isomeres des Amarins zurückzuführen. Die Bildungswärme des wasserfreien Amarins ergiebt sich gleich — 51,9 Cal., die des bei 100° schmelzenden gleich — 52,1 Cal., eine Differenz, welche das Zehnfache des wahrscheinlichen Versuchsfehlers beträgt. Das Lophin, durch Einwirkung von NH_3 auf eine alkoholische Lösung von Benzyl und Benzaldehyd nach Radziszewski erhalten, besitzt die Formel eines Triphenylglyoxalins:



Für seine Bildungswärme wurde aus der Verbrennungswärme der Werth — 55,3 Cal. abgeleitet. *Mg.*

Marcel Delépine. Einwirkung von Formaldehyd auf Amarin[3]. — Die folgenden Versuche sollten über die Frage entscheiden, ob dem Amarin die symmetrische oder unsymmetrische Formel zukommt:



[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 859—864. — [2]) JB. f. 1885, S. 940. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 864—865.

Im ersteren Falle sollten 1 Mol. Amarin, im letzteren 2 Mol. mit 1 Mol. Formaldehyd zusammentreten. Der Versuch ergab, dafs gleiche Moleküle eine lockere substitutionelle Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2 . CH_2O$, bilden, welche, wie Amarin, unbasisch ist, bei 145° schmilzt und deren Formaldehyd von NH_3 auf dem Wasserbade quantitativ als Hexamethylenamin abgespalten wird. Diese Resultate erlauben keinen Schlufs zu ziehen auf die Constitution des Amarins, zeigen jedoch im Verhalten einen Unterschied zwischen Amarin und Hydrobenzamid, welch letzteres von Formaldehyd leicht in seine Componenten unter Bildung von Hexamethylenamin zerlegt wird. *Mg.*

H. Lloyd Snape u. A. Brooke. Laurent's Amaron[1]). — Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Magnesiumnitrid wurde eine Substanz gewonnen, welche möglicher Weise mit *Laurent's Amaron* identisch ist. Zur Feststellung dessen wurde Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyanammonium behandelt und das erhaltene *Benzoylazotid*, $C_{15}H_{12}N_2$ (Schmelzp. 202°), der Destillation bei 21 mm Druck unterworfen. Es gingen Cyanwasserstoff und andere leicht flüchtige Producte über; der Rückstand wurde aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, um das Lophin zu entfernen. Man erhielt so feine Nadeln, welche dem Producte aus Benzaldehyd und Magnesiumnitrid in ihren Eigenschaften vollständig gleich waren und auch denselben Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse dieses Amarons ergab die Formel $C_{14}H_{11}N$ (Laurent hatte offenbar ein unreines Product unter den Händen). Derselbe Körper entsteht auch in geringen Mengen beim Erhitzen von Benzoylazotid mit Aetzkali. Das Amaron ist identisch mit dem von Japp und Burton[2]) studirten *Tetraphenylazin*. *Sd.*

R. Gnehm und R. Schüle. Zur Kenntnifs des 2-5-Dichlorbenzaldehyds[3]). — Im Anschlufs an die frühere Mittheilung[4]) berichtet Verfasser über weitere Derivate des genannten Aldehyds. *2-5-Hexachlorhydrobenzamid* bildet sich bei der Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammon auf Dichlorbenzaldehyd. Alkoholisches Ammon bewirkt rascher die Umwandlung. Es krystallisirt aus Aceton in langen, seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 167°. *2-5-Dichlorbenzyliden-α-naphtylamin.* Aldehyd und α-Naphtylamin wurden in Alkohol gelöst und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct scheidet sich aus und wird nach dem Absaugen mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 528—532. — [2]) JB. f. 1887, S. 1131 f. — [3]) Ann. Chem. 299, 347. — [4]) Daselbst 296, 62.

Es bildet gelbe, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 111 bis 112°. Kochende Säuren bewirken Spaltung. *2-5-Dichlorbenzyliden-di-β-naphtoläther* fällt nach kurzer Zeit als braunes, dickliches, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man 4 ccm concentrirte Salzsäure zu einer abgekühlten Lösung von 2 g Aldehyd, 3,5 g β-Naphtol in 10 ccm Eisessig zutropft. Aus Eisessig krystallisirt der Aether in weifsen Prismen, Schmelzp. 205°, unter Zersetzung. *Polymerer 2-5-Chlorthiobenzaldehyd.* Wirkt Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Gemisch von alkoholischer Salzsäure und Dichlorbenzaldehyd ein, so bildet sich nach einiger Zeit ein amorpher Niederschlag. Die Zusammensetzung desselben entspricht der eines Thioaldehyds. Derselbe konnte in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden. Schmelzp. 194 bis 197°. *2-5-Dichlormandelsäurenitril.* Die Lösung der Bisulfitverbindung des Dichlorbenzaldehyds wurde mit der anderthalbfachen der theoretischen Menge concentrirter Cyankaliumlösung versetzt. Das nach kurzer Zeit in glänzenden, weifsen Blättchen auskrystallisirende Nitril wird mit Wasser gewaschen. Es löst sich leicht und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Schmelzp. 93°. Dieses Nitril lässt sich nur durch vierstündiges Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure verseifen zur *2-5-Dichlormandelsäure*, die aus Wasser in glänzenden, weifsen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 84°. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Aluminiumsulfat, Silbernitrat, Kupfersulfat keine, mit Baryumchlorid, Bleiacetat amorphe und mit Mercurinitrat gelatinöse Niederschläge. Alkoholische Cyankaliumlösung wirkt zwar auf Dichlorbenzaldehyd und auf 2-5-Dichlorbenzylidenanilin ein, aber es konnten keine krystallisirten Producte isolirt werden. *Di-p-diamido-2-5-dichlortriphenylmethan.* Die Condensation des Aldehyds mit Anilin zu dem Triphenylmethan geht vor sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Base krystallisirt aus Ligroin in warzenförmigen Lamellen. Schmelzp. 107°. Die alkoholische Lösung der Base verwandelt sich an der Luft in eine in durchfallendem Lichte roth, in auffallendem blau erscheinende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen Nadeln. Das *Sulfat* ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Die anderen Salze sind in Wasser meist leicht löslich, concentrirte Salzsäure verändert die Base in ein dunkelgrünes Harz. Salpetersäure reagirt zwar heftig mit der Base, aber das gewünschte Resultat, die Substanz in ein Dichlorfuchsin überzuführen, wurde nicht erreicht. Die *Diacetylverbindung* der Base

krystallisirt aus Essigäther in weifsen Nadeln, Schmelzp. 212°. Dieselbe ist luftbeständig und erleidet beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Spaltung. *2-5-Dichlortriphenylmethan.* Mit Hülfe von Schwefelsäure läfst sich Dichlorbenzaldehyd mit Benzol zu dem genannten Triphenylmethanderivat condensiren. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, Schmelzp. 87°. *2-5-Dichlorphenylditolylmethan* entsteht nach der gleichen Methode aus dem Aldehyd und Toluol, Schmelzp. 89°. *Einwirkung von 2-5-Dichlorbenzaldehyd auf Phenole. Dichlorbenzaldehyd und Phenol.* 2 g Aldehyd und 2,1 g Phenol wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nach wenigen Stunden fällt aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine harzige Substanz aus, die wahrscheinlich das Condensationsproduct enthält. Durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol konnten wohl rosettenartig gruppirte Krystalle erhalten werden, doch war der Schmelzpunkt nicht constant. Die alkoholische Lösung oxydirt sich leicht an der Luft zu einem schmutzig rothen Farbstoff. *o-Kresol* verhält sich ganz analog, desgleichen Resorcin. Die alkoholische Lösung des Condensationsproductes des letzteren färbt sich an der Luft blauroth und zeigt dann gelbe Fluorescenz. *Tetraäthyl-p_2-diamido-m_2-dioxy-2-5-dichlortriphenylmethan.* Durch Condensation von Dichlorbenzaldehyd und Diäthyl-m-amidophenol in Eisessiglösung mit Hülfe von Chlorzink bei 130° gelangt man zu der genannten Verbindung, die als ein amorphes, schwach röthlich gefärbtes Pulver erhalten wurde. Die Salze der Base krystallisirten ebenfalls nicht. Aus der Base läfst sich mittelst Schwefelsäure Wasser abspalten und die erhaltene Leukoverbindung geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung in das *2-5-Dichlorrosamin* über. Die Lösung erstarrt gallertartig, doch fällt auf Zusatz von Natriumnitrat in der Wärme das *Nitrat* aus, das sich in Wasser mit blaurother Farbe und gelber Fluorescenz löst. Alkalien fällen aus der Lösung das rothviolette Carbinol des Rosamins. Das *Sulfat* ist leicht in Alkohol löslich. *Verhalten des 2-5-Dichlorbenzaldehyds gegen Schwefelsäure.* Der Aldehyd löst sich in concentrirter und in rauchender Schwefelsäure mit orangegelber Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Beim Erwärmen auf 125 bis 130° bleibt ein grofser Theil des Aldehyds unverändert, während sich in kleiner Menge Dichlorbenzoësäure und eine Aldehydsulfosäure bildet. Bei höherer Temperatur wirkt eine anhydridreiche Schwefelsäure gleichzeitig oxydirend und substituirend unter Bildung von Benzoësulfosäuren ein. *Einwirkung von Chlorsulfonsäuren auf 2-5-Dichlorbenzaldehyd.*

5 g Aldehyd wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 5 ccm Chlorsulfonsäure versetzt. Es bildet sich hierbei *Dichlorbenzalchlorid*, das aus Chloroform in Würfeln krystallisirt. Schmelzp. 42°. *Verhalten des Dichlorbenzaldehyds gegen Natriumsulfit.* Im geschlossenen Rohre bei 220° wurde nur ein kleiner Theil des Aldehyds in o-Dichlorbenzoësäure übergeführt. Nach dem D. R.-P. Nr. 91818 soll dagegen das o-ständige Halogen gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden können. *Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd-m-sulfosäure.* Das Sulfirungsgemisch wurde nach Zusatz von Wasser bei 50 bis 60° mit Chlor behandelt in Anwesenheit von Jod. Neben Dichlorbenzaldehyd wurde noch ein in Nädelchen krystallisirendes Natriumsalz isolirt, das neben Chlor noch Schwefel enthielt, aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte. *Sulfirung von Tetramethyldiamido-2-5-dichlortriphenylmethan.* Ein Ersatz des Halogens durch die SO_3H-Gruppe mittelst Natriumsulfit fand weder bei der Base noch in dem entsprechenden Carbinol statt. Schwefelsäuremonohydrat verwandelt dagegen die Leukobase in Sulfosäuren und zwar erhält man ein Gemisch von Mono- und Disulfosäuren. Die Natriumsalze dieser Säuren lösen sich leicht in Wasser, desgleichen in Alkohol, Eisessig und heifsem Benzol. Durch Oxydation des Natriumsalzes der Leukosulfosäure in verdünnter salzsaurer Lösung mittelst PbO_2 entsteht ein Farbstoff, der sich in Wasser leicht mit blauer Farbe löst. Mineralsäuren verändern die Farbe durch Grün in Gelb. Verdünnte Natronlauge veranlafst nach einiger Zeit Entfärbung. Die auf Zusatz von Soda erhaltene Farbbase konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden. *Darstellung von Benzaldehydsulfosäure und deren Derivaten.* Verfasser beschreibt nun die Darstellung der Sulfosäure aus dem o-Chlorbenzaldehyd mittelst Natriumsulfit. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in langen Prismen und löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Kupfersulfat, Mercurichlorid und Bleiacetat keine Fällungen. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus concentrirter Lösung in weifsen Nädelchen, die in heifsem Wasser leicht löslich sind. Durch vorsichtiges Zerlegen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Säure in Form eines dicken Syrups, aus dem selbst nach Monaten keine Krystalle sich ausscheiden. *Benzaldehyd-o-sulfosäurephenylhydrazon.* Sowohl die freie Sulfosäure als auch das Natriumsalz derselben reagiren mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Erstere giebt dabei die freie Hydrazonsulfosäure, die aus heifsem Wasser in langen, feinen,

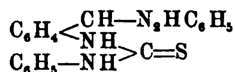
zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 174,5°; letztere das Natriumsalz dieser Säure, das aus heifsem Wasser in kleinen gelben Nädelchen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon mit dunkelgrüner Farbe auf. Da die freie Hydrazonsulfosäure gegen Soda sehr beständig ist, so vermuthet Verfasser in der Verbindung eine durch innere Anhydrisirung entstandene Substanz. *Natriumsalz des o-Sulfobenzaldoxims* krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Verfasser giebt der Verbindung die Trans-Form





Aus der Benzaldehyd-o-sulfosäure wurde eine Reihe von werthvollen Farbstoffen dargestellt. *Kb.*

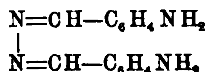
R. Walther und O. Kausch. Beiträge zur Kenntnifs des p-Amidobenzaldehyds [1]). — R. Walther und Kausch untersuchten die Derivate des neuerdings technisch zugänglichen p-Amidobenzaldehyds, über welche bisher wenig bekannt ist. Der p-Amidobenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen vom Schmelzp. 71°. Er verwandelt sich schnell in eine in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Modification, welche auch in verdünnten Säuren sich schwer löst. Diese Anhydroverbindung oder polymere Substanz scheint sich bei manchen Reactionen wieder in den monomolekularen Aldehyd zurückzubilden. Sein Phenylhydrazon bildet bei 175° schmelzende gelbe Blättchen. Acetanhydrid bildet ein diacetylirtes Phenylhydrazon, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 211°. Um eine Monoacetverbindung zu erhalten, mufs das Hydrazon mit Acetamid zum Sieden erhitzt werden (gelbe Blättchen vom Schmelzp. 155°). Die Benzoylverbindung des Hydrazons schmilzt bei 159 bis 160°. Benzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon (Schmelzp. 140°), o-Oxybenzyliden-p-amidobenzylidenphenylhydrazon (173 bis 174°) zeigen, dafs die Amidogruppe des Phenylhydrazons sich in normaler Weise mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd vereinigt. Parabenzylidenphenylhydrazonsulfocarbanil,



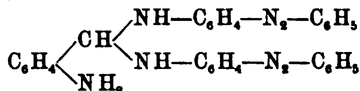
(Schmelzp. 220 bis 221°), entsteht durch Wechselwirkung des Hydrazons mit Phenylsenföl in Eisessig. Der Dibenzylidenphenyl-

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 97—123.

hydrazonsulfoharnstoff entsteht, wenn das Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyds im Einschlufsrohre fünf Stunden auf 80 bis 100° erhitzt wird (gelbliche Nadeln, 220°). Durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidobenzaldehydphenylhydrazon wurde ein in dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper erhalten, welcher die Formel $C_{17}H_5N_3O$ zu besitzen scheint (Schmelzp. 195° aus Benzol). Paraamidobenzylidenanilin (gelbe Blättchen aus Aether, Schmelzp. 110°), mit HCl-Anilin oder auch mit freiem Anilin dargestellt, konnte mit CS_2 nicht in den erwarteten Sulfoharnstoff umgewandelt werden. Das schon bekannte p-Amidobenzaldoxim kann aus Amidobenzaldehyd und HCl-Hydroxylamin bequemer dargestellt werden als durch Reduction von Nitrobenzaldoxim, Schmelzp. 124° [1]). Durch Kochen von p Amidobenzaldehyd mit Hydrazinsulfat wird das Sulfat einer Base erhalten, welche bei 245° schmilzt, gelbe Nadeln (aus Alkohol) bildet und die Formel



besitzt. Die Vereinigung zweier Moleküle Amidoazobenzol auf 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd führt zu einem in rothen Nadeln vom Schmelzp. 115° krystallisirenden Körper von der Formel:



welche selbst bei vorsichtiger Reduction in Anilin, p-Phenylendiamin und Amidobenzaldehyd gespalten wird. Von o- und m-Amidobenzaldehyd wird angegeben, dafs sie bei dem Versuch, die Diazoverbindungen zu erzeugen, unter N_2-Entwickelung in die Oxyaldehyde übergehen. Paraamidobenzaldehyd läfst sich dagegen diazotiren, wenn in die Suspension des Amidoaldehyds in reiner HCl ein Ueberschufs von HNO_2 oder $NaNO_2$ eingetragen wird. Der Versuch, das Hydrazin aus der Diazoverbindung herzustellen, scheiterte; dagegen entstand in normaler Weise mit Anilin eine Diazoamidoverbindung vom Schmelzp. 157° (röthlich gelbe Blättchen), mit p-Toluidin röthlichbraune Blättchen vom Schmelzp. 145°; von dem Einwirkungsproducte auf p-Phenylendiamin wird keine Formel angegeben, auch mit Phenylhydrazin wurde kein fafsbares Product erzeugt. Dagegen liefs sich p-Oxyazobenzaldehyd (Benzaldehydazophenol), Schmelzp. 195°, Dioxyazobenz-

---

[1]) Ber. 16, 2001.

aldehyd [Benzaldehydazoresorcin (rothe Blättchen)] in üblicher Weise, Benzaldehydazosalicylaldehyd durch Kuppeln der Diazoverbindung in alkoholischer Lösung herstellen (gelbe Blättchen, Schmelzp. 180°). *Mg.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von m-Nitro-p-dimethylamidobenzaldehyd [1]). D. R.-P. Nr. 92010. — Man nitrirt zu diesem Zweck den p-Dimethylamidobenzaldehyd mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in der Kälte. Das Nitroproduct ist in organischen Solventien löslich und wird in gelben Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103° erhalten. *Ldt.*

Dieselbe. Darstellung von m-Nitro-o-chlor-p-dimethylamidobenzaldehyd [2]). D. R.-P. Nr. 90382. — Geschieht durch Nitriren des zu Grunde liegenden Aldehyds mittelst Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in der Kälte. Das Nitroproduct schmilzt bei 122 bis 123°. *Ldt.*

Th. Posner [3]) versuchte vergeblich, den *o-Cyanbenzaldehyd* nach der von Reinglafs [4]) für die Darstellung von m- und p-Cyanbenzaldehyd angewendeten Methode, durch Oxydation von o-Cyanbenzylchlorid, welches er nach der Vorschrift von Gabriel und Otto [5]) durch Einleiten von Chlor in o-Tolunitril gewonnen hatte, mit Kupfernitrat darzustellen. Er fand, dafs die Isolirung des freien o-Cyanbenzaldehyds wegen der leichten Verseifbarkeit der Cyangruppe nicht gelingt, dagegen gelang es ihm, durch einstündiges Erhitzen von o-Cyanbenzalchlorid (9 g) mit der für 1 Mol. berechneten Menge (85 ccm 0,7 fach normaler) absolut alkoholischer Hydroxylaminlösung in einer Druckflasche auf 100° das *o-Cyanbenzaldoxim*, $C_8H_6N_2O$, zu erhalten. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurden die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle auf dem Saugfilter mit eiskaltem Alkohol gewaschen, zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser verrieben und aus Essigäther umkrystallisirt. So gewonnen, schmilzt das *o-Cyanbenzaldoxim* bei 173° und ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aceton und Aethylalkohol, leicht löslich in heifsem, weniger leicht löslich in kaltem Methylalkohol und schwer löslich in Essigäther. In Kalilauge löst es sich unter Ammoniakentwickelung und Umwandlung in Phtalimid. In Folge seines Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid kommt dem o-Cyanbenzaldoxim die Syn-Configuration zu, indem es beim Kochen mit Essigsäure-

[1]) Patentbl. 18, 321. — [2]) Daselbst, S. 56. — [3]) Ber. 30, 1693. — [4]) JB. f. 1891, S. 657 f. — [5]) JB. f. 1887, S. 657 f.

anhydrid in das schon von Pinnow und Sämann[1]) beschriebene *o-Phtalonitril*, $C_8H_4N_2$, umgewandelt wird. Dasselbe krystallisirt in langen, farb- und geruchlosen, bei 140° schmelzenden, in kaltem Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Nadeln, ist unzersetzt destillirbar und auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt lagert sich das o-Cyanbenzaldoxim in das isomere *o-Phtalonitril-amid (o-Cyanbenzamid)*, $C_8H_6N_2O$, um, welches, aus Essigäther krystallisirt, fast farblose oder hellgrüne, bei 203° schmelzende, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in Aethyl- und Methylalkohol ziemlich, in Eisessig sehr leicht lösliche Krystalle bildet. In Alkali löst es sich sehr leicht unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Phtalimid, und ebenso geht es auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid fast ausschliefslich in Phtalimid über. Es wurde nur eine ganz geringe Menge eines alkaliunlöslichen, bei 168 bis 169° schmelzenden Körpers erhalten, welcher wahrscheinlich ein Acetylderivat darstellt. *Wt*,

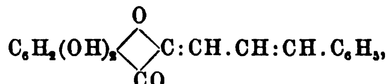
L. Gattermann u. J. A. Koch. Eine Synthese aromatischer Aldehyde[2]). — Die Darstellung von p-Tolylaldehyd aus Toluol gelingt mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction in folgender Weise. In eine Mischung von Toluol (30 g), fein pulverisirtem, frisch bereitetem Aluminiumchlorid (45 g) und reinem Kupferchlorür (4 g) wird bei 20 bis 25° ein Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr geleitet. Das zähflüssige, dunkle Reactionsproduct wird auf zerkleinertes Eis gegossen. Die Aluminiumchloriddoppelverbindungen zersetzen sich unter Abscheidung einer leichtbeweglichen Oelschicht. Der entstandene Aldehyd wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man setzt, wenn nöthig, Wasser zu, filtrirt und versetzt die wässerige Lösung bis zur alkalischen Reaction mit wasserfreiem Natriumcarbonat. Der nunmehr reine Aldehyd wird wieder mit Wasserdampf übergetrieben. Es liefsen sich so aus 30 g Toluol 20 bis 22 g eines Aldehyds erhalten, der als *p-Tolylaldehyd* anzusehen ist, da er bei der Oxydation ausschliefslich *p-Toluylsäure* lieferte. — Nach der beschriebenen Reaction lassen sich aus den drei *Xylolen*, aus *Aethylbenzol*, *Mesitylen* und anderen Körpern Aldehyde in guter Ausbeute erhalten. *Se.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de

[1]) JB. f. 1896, S. 1879. — [2]) Ber. 30, 1622—1624.

Mulhouse in Thann im Elsafs. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus. D. R.-P. Nr. 94019[1]). — *Methylbutylbenzaldehyd*, *Dimethylbutylbenzaldehyd* und *Methylmethoxylbutylbenzaldehyd* werden zu den entsprechenden Nitroaldehyden, Körpern von intensivem Moschusgeruch, nitrirt. Der *Dinitrodimethylbutylbenzaldehyd*, $C_6(CH_3)_2C_4H_9(NO_2)_2COH$, weifse, lanzettförmige Blätter vom Schmelzp. 112 bis 113°, ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. *Se*,

R. Haller und St. v. Kostanecki. Ueber das 3-4-Dioxycinnamylidencumaranon[2]). — In ungesättigten Ketonen functionirt nicht nur die Gruppe C:O, sondern auch die ungesättigte Gruppe C:C als Chromophor. Mit Anhäufung solcher Gruppen wird die Farbe dieser Substanzen, als auch jene ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und ihrer Ausfärbungen tiefer, wie sich aus einer eine Zusammenstellung der bekannten ähnlichen Körper enthaltenden Tabelle ergiebt. Die Verfasser suchten nun einen beizenziehenden Farbstoff, welcher die Chromophore CO.C:C.C:C enthält, darzustellen und condensirten Zimmtaldehyd mit 3-4-Dioxycumaranon in alkalischer Lösung. Das erhaltene *3-4-Dioxycinnamylidencumaranon*:

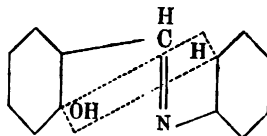


krystallisirt aus Eisessig in bräunlichgelben Nadeln, aus Alkohol in bräunlichgelben Blättchen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe auflösen. In Alkalien löst sich die Substanz mit violetter Farbe auf; die Ausfärbungen auf mit Thonerde gebeiztem Stoff sind rothstichiger orange als die mit 3-4-Dioxybenzalcumaranon. Das *Diacetylproduct*, $C_{21}H_{16}O_6$, bildet lange, gelbe, bei 176° schmelzende Nadeln, welche unter dem Einflufs des Lichtes in eine hochschmelzende und schwer lösliche Verbindung übergehen. Das *3-4-Diäthoxycinnamylidencumaranon*, $C_{21}H_{20}O_4$, läfst sich durch Kochen der Muttersubstanz mit einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Aethyljodid leicht in gelben, bei 123° schmelzenden Nadeln erhalten. *Sd.*

Fritz Blau. Zur Kenntnifs des Salicylaldehyds[3]). — Möhlau[4]) hat gefunden, dafs Salicylaldehyd und Anilin bei Gegenwart von Chlorzink Acridin liefern; Pictet[5]) erhielt durch pyrogene Reaction aus Benzylidenanilin Phenanthridin. Die Möglichkeit, dafs

[1]) Patentbl. 18, 643. — [2]) Ber. 30, 2947—2952. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 123—137. — [4]) JB. f. 1886, S. 893. — [5]) JB. f. 1889, S. 1045.

bei der Möhlau'schen Reaction ebenfalls Phenanthridin entsteht, veranlafste Verfasser zur Wiederholung der Versuche, die jedoch, da sie keine Resultate lieferten, insofern variirt wurden, als das sich primär bildende Condensationsproduct, das Salhydranilid, isolirt und dann mit Phosphorpentoxyd auf 180° erhitzt wurde. Dabei bildete sich unter Wasseraustritt nur Acridin:



das durch das Dihydroacridin vom Schmelzp. 169° identificirt wurde. Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel (bei 100°) führte zur Sulfosäure der o-Oxybenzylidenanilinsulfosäure, gelbliche, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle. Sie bildet sehr schwer lösliche, intensiv gelbe, leicht in Salze des Sulfosalicylaldehyds und des Anilins zersetzliche Salze. Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das bei 130° entweicht. Es bildet sich nur ein Natriumsalz, das saure, ebenso nur das saure Baryumsalz; dagegen zwei Silbersalze mit und ohne Krystallwasser, die, frisch bereitet, leicht in einander übergehen. Durch Kochen mit Alkalien geht die Säure quantitativ in die Sulfosäure des Salicylaldehyds über. Die Säure wurde nicht krystallisirt erhalten, dagegen ihr Natriumsalz in feinen Nadeln ebenso das Baryumsalz. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen. Mit Phenylhydrazin erhält man eine Hydrazonsulfosäure oder vielmehr nur ihr Natriumsalz. Mit überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt, oxydirt sich die Säure zur Sulfosalicylsäure, von welcher das Silbersalz, Natrium- und Bleisalz dargestellt wurden und so mit der schon anderweitig gefundenen Sulfosalicylsäure identificirt wurde; desgleichen durch die Schmelzpunkte ihrer Methyl- und Aethyläther, welche zu 65 und 62° gefunden wurden. Zur Constitutionsfrage konnte nur der negative Beweis erbracht werden, dafs sich die Säure nicht mit Azokörpern kuppelt, dafs also die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Die Säure ist demnach als 1-2-5-Säure zu betrachten. Desgleichen natürlich auch die Sulfosäure des Aldehyds. *Ldt.*

P. Rivals[1]) bestimmte die *Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger Derivate des Salicylaldehyds.* Er fand die Angabe von Piria, dafs das *Kaliumsalz des Salicylaldehyds*, $C_7H_6O_2 . KOH$,

[1]) Compt. rend **124**, 368.

beim Erhitzen auf 120° im luftleeren Raume Wasser abspaltet und in das *Salz* $C_7H_5O_2K$ übergeht, bestätigt und bestimmte die Bildungswärme dieses Salzes: $C_7H_6O_2$ flüssig + KOH fest = $C_7H_5O_2K . H_2O$ fest zu + 18,6 Cal. und: $C_7H_6O_2$ flüssig + KOH fest = $C_7H_5O_2K$ fest + H_2O fest zu + 21,5 Cal. Im Weiteren fand er, dafs das schon von Perkin beschriebene *Parasalicyl* sich neben *Acetosalicyl* bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd bildet, und bestimmte das Molekulargewicht des bei 35° schmelzenden und bei 253° siedenden Acetosalicyls zu 164. Das Molekulargewicht des Parasalicyls entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_3$. Die Molekularverbrennungswärme des Parasalicyls wurde bei constantem Volumen zu 1589,7 Cal., bei constantem Druck zu 1590,3 Cal. und daraus die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen des festen Parasalicyls, zu + 74,9 Cal. bestimmt, welches für die Bildung des Parasalicyls, ausgehend vom Aldehyd, $2C_7H_6O_2$ flüssig = $C_{14}H_{10}O_3$ fest + H_2O fest + 26,2 Cal. ergeben würde. Da nun bekanntlich alle einfachen oder gemischten Anhydride, ausgehend von den Componenten, unter Wärmeabsorption gebildet werden, mufs man die anormale Wärmeentwickelung bei der Bildung des Parasalicyls einer Aldolisation des gebildeten Dialdehyds zuschreiben. *Wt.*

A. Reychler. Sur quelques dérivés de l'aldéhyde anisique[1]). — Die Reaction von Claisen, Darstellung von Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigester bei Gegenwart von Natrium, hat Reychler auf den Anisaldehyd ausgedehnt. Er fügte 1 Mol. Anisaldehyd zu 1 Mol. fein granulirtem Natrium, das mit überschüssigem Essigester bedeckt war. Die Temperatur ist am besten 15°. Nach 12stündigem Stehen fügt man verdünnte Essigsäure zu und destillirt die entstandene obere Schicht nach dem Waschen und Trocknen ab. Der so erhaltene *p-Methoxyzimmtsäureäther*:

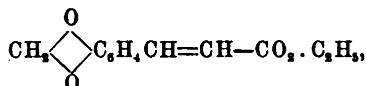


$$C_6H_4<^{CH=CH.CO_2.C_2H_5}_{OCH_3},$$

geht bei 315° über und bildet schwach gefärbte, bei 49° schmelzende, in Aether leicht lösliche Krystalle. Durch Verseifen erhält man die Säure. Das Dibromadditionsproduct des Aethers, weifse Krystalle vom Schmelzp. 114°, liefert bei mehrmaligem Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali die *p-Methoxyphenylpropiolsäure*, $CH_3OC_6H_4-C\equiv C.CO_2H$, welche nach öfterem Reinigen bei 139° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist in Wasser

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 510—515.

schwer, in verdünntem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man diese Säure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung mit Anilin, kocht dann noch einige Zeit, säuert nach dem Erkalten an, zieht mit Petroläther aus und unterwirft nun den Auszug der fractionirten Destillation, so geht bei 205 bis 212° eine rothe, fest werdende Substanz über, welche bei 28,5° schmilzt und grofse harte, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht lösliche Krystalle bildet. In Aether bilden sich doppelbrechende Prismen. Die Substanz riecht nach Anisaldehyd und giebt mit Kupfer- und Silberlösungen Niederschläge, welche getrocknet schwach explodiren. Der Körper ist p-Methoxyphenylacetylen, $CH_3OC_6H_4-C\equiv CH$. Die Propiolsäure liefert bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130° das Methylanisylketon, $CH_3OC_6H_4CO.CH_3$, das durch Uebertreiben mit Wasserdampf von dem Reactionsgemisch getrennt wird. Das Rohproduct bildet zwei Fractionen, von denen die eine noch den ungesättigten Körper enthält, während die andere reines Keton ist. Es bildet grofse doppelbrechende Tafeln vom Schmelzp. 38,5°. — Auch auf Piperonal wurde die Claisen'sche Reaction ausgedehnt und dabei der *Methylendioxyzimmtsäureäther*:



erhalten. Die Substanz ist löslich in Petroläther und Alkohol und schmilzt bei 65 bis 68°; bei der Destillation zersetzt sie sich, wobei ein bei 316 bis 320° siedender, in schönen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, dessen Untersuchung noch im Gange ist. *Ldt.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering. Darstellung von Protocatechualdehyd-m-äthyläther. D. R.-P. Nr. 90395[1]). — Behandelt man Brenzcatechinmonoäthyläther in alkalischer Lösung mit Chloroform, so entsteht einerseits m-Aethoxysalicylaldehyd und andererseits Protocatechualdehyd-m-äthyläther. Ersteren entfernt man durch Abtreiben mit überhitztem Wasserdampf. Der erhaltene Aether besitzt einen vanillinartigen Geruch. *Ldt.*

Carl Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Protocatechualdehyddimethyläther und Opiansäure mit p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 92757[2]). — p-Phenetidin liefert mit dem ersten der beiden Körper (dem Methylvanillin)

---

[1]) Patentbl. 18, 56. — [2]) Daselbst, S. 428.

bei etwa 110° *Methylvanillin-p-phenetidin*, $C_6H_3(OCH_3)_2(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$ (krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, Schmelzp. 210°), mit Opiansäure bei etwa 120° *Opiansäure-p-phenetidin*, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$, vom Schmelzp. 175°. *Se.*

Carl Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Protocatechualdehyd und p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 92756 [1]). — Die vorgenannten Verbindungen condensiren sich bei etwa 120° zu *Protocatechualdehyd-p-phenetidin*, $C_6H_3(OH)_2(CH=NC_6H_4OC_2H_5)$, das mit 2 Mol. Wasser krystallisirt und bei 220° unter Zersetzung schmilzt. *Se.*

Société chimique des Usines du Rhône. Procédé de préparation des éthers méthylcarboniques de l'aldéhyde protocatéchique et de la vanilline. Franz. Pat. Nr. 259822 [2]). — Das den Gegenstand des Patentes bildende Verfahren besteht darin, dafs man Chlorameisensäure-Methyläther auf das Kaliumsalz des Protocatechualdehyds einwirken läfst und den entstandenen Methylcarbonsäureäther durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und darauf folgendes Erhitzen mit einer Säure in *Vanillin* überführt. Als Nebenproduct bildet sich *Isovanillin.* *Se.*

F. v. Heyden Nachf. Zur Herstellung von Vanillin durch Elektrolyse. D. R.-P. Nr. 92007 [3]). — Mit überschüssigem Alkali (während oder vor der Elektrolyse) beschickte 15 proc. Lösung, am besten von Isoeugenol, in Form des Alkalisalzes (z. B. Natronsalzes), befindet sich in der Anodenzelle von der vortheilhaft 10- bis 20 proc. Natronlauge (oder Kalilauge bezw. entsprechendes Carbonat) enthaltenden Kathodenflüssigkeit getrennt. $ND_{100\,cm^2}$ etwa 13, bei 5 Volt 6 Amp. (die Zahlen können bedeutend schwanken), Badwärme zweckmäfsig 60°. Durch Probeentnahme an der Anode oder Titration an der Kathode wird der Gang der Elektrolyse verfolgt, nach deren Unterbrechung durch Aetherextraction und Bisulfitbehandlung das Vanillin vom noch übrigen Isoeugenol zu trennen und die alsdann mit letzterem beschickte Kathodenflüssigkeit zu neuer Elektrolyse an die Anode zu bringen ist. *Sch.*

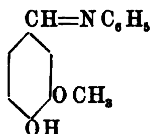
Haarmann u. Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol. D. R.-P. Nr. 93938 [4]). — Beruht auf dem Kochen einer Natriumhydrat oder Erdalkalihydrat enthaltenden siedenden Lösung von *Isoeugenolnatrium* in Wasser mit Natriumsuperoxyhydrat. Eugenol wird

[1]) Patentbl. 18, 428. — [2]) Monit. scientif. [4] 11, Pat. 117. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 285. — [4]) Patentbl. 18, 624.

zuvor nach dem Patent Nr. 57808 in Isoeugenolalkali übergeführt und dann ebenfalls mit Natriumsuperoxyd behandelt. *Se.*

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Trennung des Vanillins von m-Methoxysalicylaldehyd. D. R.-P. Nr. 92795 [1]). — Die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Zinksalze des *Vanillins* sind in Aether oder Alkohol leichter löslich wie die betreffenden Salze des *m-Methoxysalicylaldehyds.* Auf diesen Löslichkeitsunterschieden beruht das patentirte Trennungsverfahren, zu dem sich die Calciumsalze beider Verbindungen am besten eignen. *Se.*

Ch. Gafsmann. Sur la production de vanilline à l'aide de l'acide vanilloylcarbonique [2]). — Die Methode besteht darin, die Vanilloylcarbonsäure mit 2 Thln. Anilin bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zu kochen und das entstehende Vanillinanilin,



durch Wasserdampf von überschüssigem Anilin zu befreien. Dann kocht man den Körper kurz mit 50proc. Schwefelsäure auf und extrahirt das entstandene freie Vanillin mit Aether. Auf dieselbe Weise läfst sich aus der Acetylvanilloylcarbonsäure Acetylvanillin darstellen. *Ldt.*

Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Homologen des Vanillins. D. R.-P. Nr. 91170 [3]). — Man läfst nach der Reaction von Reimer-Tiemann Chloroform auf die Homobrenzcatechinäther, $C_6H_3OH(2)OAlk(1)CH_3(4)$, in alkalischer Lösung einwirken. Dadurch entstehen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe hauptsächlich in der Parastellung zur Hydroxylgruppe haben, also die Constitution $C_6H_2OAlk(1)OH(2)CH_3(4)CHO(5)$ besitzen. Der Orthoaldehyd bildet sich fast gar nicht. Der so aus dem Isocresol, $(OCH_3.OH.CH_3)(1-2-4)$, erhaltene Aldehyd schmilzt bei 105°, derjenige aus Homobrenzcatechinäthyläther, $OC_2H_5.OH.CH_3(1-2-4)$, bei 91°. Diese Körper scheiden sich aus alkoholischen Lösungen in farblosen oder schwach gelben Schuppen oder Nadeln aus und haben einen sehr starken, vanilleähnlichen Geruch, so dafs sie als Riechstoffe verwandt werden können. *Ldt.*

---

[1]) Patentbl. 18, 459. — [2]) Compt. rend. 124, 38. — [3]) Patentbl. 18, 57.

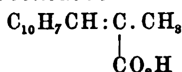
Carl Goldschmidt. Darstellung eines Condensationsproductes aus Vanilin und p-Phenetidin. D. R.-P. Nr. 91171 [1]). — Erhitzt man Vanillin mit p-Phenetidin auf 140° und giefst das Reactionsgemisch in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich Vanillin-p-phenetidin, $C_6H_3OH.OCH_3.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$, als gelbes Pulver aus, das aus heifsem Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt und den Schmelzp. 97° hat. Es besitzt therapeutische Eigenschaften. *Ldt.*

Derselbe. Ueber Phenetidinderivate des Vanillins, Methylvanillins, Protocatechualdehyds und der Opiansäure [2]). — In der Hoffnung, ein Antineuralgicum mit stark hypnotischen Eigenschaften zu erhalten, wurden die genannten Verbindungen dargestellt und auf ihre physiologische Wirkung von F. Blum geprüft. — *Vanillin-p-phenetidin* wird dargestellt durch kurzes Erhitzen molekularer Mengen von Vanillin und p-Phenetidin im Oelbade auf 140°. Das aus heifsem Wasser umkrystallisirte Reactionsproduct enthält $3H_2O$ und bildet gelbe, filzige Nadeln vom Schmelzp. 97°, ist in Alkalien löslich, das Natriumsalz wird durch Aether aus der Lösung in Alkohol ausgefällt. Das Präparat riecht nach Vanille, hat bitteren Geschmack, ist ungiftig und besitzt antipyretische, antineuralgische und hypnotische Eigenschaften. Als Hypnoticum steht es zwischen Sulfonal und Lactophenin. — *Methylvanillin-p-phenetidin*, in gleicher Weise bereitet, ist in Wasser weniger löslich, schmilzt bei 210° und bildet gelbe, filzige Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten. Seine hypnotischen Eigenschaften sind geringer als die der vorgenannten Substanz. — *Protocatechualdehyd-p-phenetidin* ist ein gelbes Pulver vom Schmelzp. 218°, enthält Krystallwasser und ist leicht in Wasser löslich, aber nicht sehr beständig. Von geringerer hypnotischer Wirkung als das Vanillinderivat. — *Opiansäure-p-phenetidin* scheidet sich beim Erkalten aus, wenn molekulare Mengen von Opiansäure und p-Phenetidin während fünf Minuten mit Alkohol gekocht werden. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen. Schmelzp. 175°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalicarbonaten, wird durch Säuren gelb gefärbt, hat hypnotische Wirkung. *Hr.*

L. Rousset. Ueber die Anwendung der Perkin'schen Reaction auf einige Aldehyde der Naphtalinreihe [3]). — Der Aldehyd wurde mit 3 Thln. des angewendeten Säureanhydrids, sowie mit 1 Thl. des Natriumsalzes der Säure auf 180° erhitzt. Das Re-

[1]) Patentbl. 18, 188. — [2]) Chemikerzeit. 21, S. 264. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 812—816.

actionsproduct wurde mit Aether aufgenommen. In dem Aether waren dann aufser den entstandenen Säuren die neutralen Körper vorhanden, die sich durch Behandeln mit Soda von ersteren trennen liefsen. Aus α-Naphtoëaldehyd wurde mit Acetanhydrid und Natriumacetat *α-Naphtylacrylsäure* vom Schmelzp. 205° erhalten, die beim Erhitzen nicht in Naphtyläthylen übergeht. Analog wurde mit Propionsäure *α-Naphtylpropen*, $C_{10}H_7CH{=}CHCH_3$, erhalten, das bei 10 mm Druck bei 137 bis 138° siedet und dessen rothe Nadeln des Pikrats bei 110° schmelzen. Daneben entsteht auch *α-Naphtylpropencarbonsäure*:



weifse Nadeln vom Schmelzp. 151°. Aus Methoxynaphtoëaldehyd geht mit Essigsäure in *Methoxynaphtylacrylsäure-1-4* über, die bei 214° schmilzt. Mit Propionsäure wurde das *Anethol der Naphtalinreihe* (Methoxynaphtylpropen-1-4) als ein nelkenartig riechendes Oel erhalten, das unter 9 mm Druck bei 170 bis 171° siedet und ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzp. 120° giebt. Analog dargestelltes *Aethoxynaphtylpropen* siedet unter 9 mm Druck bei 177 bis 178°, sein Pikrat schmilzt bei 137 bis 138°. Die *β-Naphtylacrylsäure* entsteht aus β-Naphtoëaldehyd weit schwieriger und hat den Schmelzp. 196°. Der Methoxynaphtoëaldehyd-2 gab keine Acrylsäure und keinen Kohlenwasserstoff. *Mr.*

Ketone.

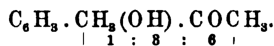
Th. Zinke. Ueber Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride und Ketobromide[1]). — Die Constitutionsformeln der in der Ueberschrift genannten Verbindungen werden vom Verfasser auf Grund von früher in Gemeinschaft mit Schneider und Wiederhold ausgeführten Untersuchungen eingehend erörtert. *Kb.*

M. Nencki. Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid[2]). — Zur Synthese mittelst Eisenchlorid eignen sich nur halogensubstituirte Verbindungen. Für die meisten Synthesen ist auf 1 Aeq. des Phenols oder des Kohlenwasserstoffs 1 Aeq. Eisenchlorid nöthig. In einigen Fällen genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradical so viel bezw. mehr Aequivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. Die

[1]) J. pr. Chem. 56, 157. — [2]) Ber. 30, 1766—1768.

Halogenradicale geben mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeuten, als mit Phenolen oder Carbonsäuren, die Säurechloride reagiren glatter, als die Chloralkyle. Eigenthümlicher Weise entstehen durch die Wirkung des Eisenchlorids aus Säurechloriden und einigen Phenolen nicht Mono-, sondern Diketone. So lassen sich aus Resorcin bezw. Pyrogallol das *Resodiacetophenon*, $C_6H_2(COCH_3)_2(OH)_2$, und das *Gallodidcetophenon*, $C_6H(COCH_3)_2(OH)_3$ [1]), erhalten. *Se.*

M. Nencki und E. Stöber. Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Benzol und die einatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid [2]). — Beim Eintragen von sublimirtem Eisenchlorid (7 Thle.) in ein Gemisch von Benzol (5 Thle.) und Benzoylchlorid (7 Thle.) entsteht unter lebhafter Entwickelung von Salzsäure *Benzophenon.* Ebenso entsteht *Acetophenon* aus Benzol und Acetylchlorid beim Eintragen von Eisenchlorid. Die stürmische Reaction läſst sich durch Verdünnen der Flüssigkeit mit etwas Schwefelkohlenstoff mäſsigen. Die Säurechloride reagiren bei Gegenwart von Eisenchlorid ebenfalls mit Phenolen. So entsteht aus Acetylchlorid und Phenol auf Zusatz von Eisenchlorid *p-Oxyacetophenon* [3]). Aus o-Kresol und Acetylchlorid läſst sich auf dieselbe Weise das bereits von Klingel [4]) dargestellte *Methyloxyacetophenon*, $[CH_3:OH:CH_3CO = 1:2:5]$, vom Schmelzp. 104° erhalten. Das isomere, aus m-Kresol und Acetylchlorid gewonnene Acetoketon schmilzt bei 126° und hat die Structur



$$C_6H_3 . CH_3(OH) . COCH_3 \quad (1:3:6)$$

Aus Phenol und Benzoylchlorid läſst sich auch durch Erwärmen bei Gegenwart von Eisenchlorid kein Oxybenzophenon, sondern nur der *Benzoësäurephenolester* erhalten. Aus p-Chlorphenol (6 Thle.), Acetylchlorid (8 Thle.) und Eisenchlorid (8 Thle.) bildet sich das *p-Chloroxyacetophenon* (glänzende Krystallschuppen vom Schmelzp. 55°), aus o-Chlorphenol und Acetylchlorid auf ähnliche Weise das *o-Chloroxyacetophenon* (Krystallnadeln vom Schmelzp. 96°). Aus o-Chlorphenol (5 Thle.), Benzoylchlorid (6 Thle.) und Eisenchlorid (6 Thle.) wurde das *Chloroxybenzophenon* dargestellt. Auf *Salicylaldehyd* (4 Thle.) wirkt Eisenchlorid (1 Thl.) unter Bildung eines bereits von Bourquin [5]) beschriebenen rothen Farbstoffes, $C_{14}H_{10}O_3$, ein. *Se.*

---

[1]) P. Crépieux, Bull. soc. chim. [3] 6, 151. — [2]) Ber. 30, 1768—1772. — [3]) JB. f. 1885, S. 1640. — [4]) In der im JB. f. 1885, S. 1640—1642 erwähnten Abhandlung. — [5]) JB. f. 1884, S. 1039 f.

A. Collet. Einwirkung halogenirter Säurechloride auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Bei diesem Vorgange wurden stets halogenirte Ketone erhalten. Es war trotz allen Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht möglich, die Substitution des nicht an CO gebundenen Halogenatomes durch Phenyl zu bewerkstelligen. I. Bromacetylchlorid giebt *Monobrommethylphenylketon* vom Schmelzp. 50°. II. α-Brompropionylchlorid giebt *Bromäthylphenylketon*, $CH_3CHBr.CO.C_6H_5$, ein fast farbloses Oel, welches unter 20 mm Druck bei 135 bis 137°, unter gewöhnlichem Druck bei 245 bis 250° siedet, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und das spec. Gew. 1,439 bei 0° besitzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Mit alkoholischem Ammoniak giebt das Bromäthylphenylketon das von Kolb [2]) aus dem Monobromphenylaceton erhaltene *Dimethyldiphenylpyrazin* [3]), $(CH_3)_2(C_6H_5)_2C_4N_2$, welches bei 124 bis 125° schmilzt und ein gelblich orangefarbenes Platinchloriddoppelsalz liefert. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf das Bromäthylphenylketon entsteht das bei 238 bis 240° schmelzende *Methylphenylglyoxim*, $CH_3C(NOH)C(NOH)C_6H_5$. Mit aromatischen Aminen reagirt das Keton nach folgender Gleichung: $CH_3CHBrCOC_6H_5 + 2NH_2C_6H_5 = CH_3CH(NHC_6H_5)COC_6H_5 + C_6H_5NH_2.HBr$. Folgende Körper wurden auf diesem Wege erhalten: *Aethylphenylketonanilid*, $CH_3CH(NHC_6H_5)COC_6H_5$, gelbe, bei 98° schmelzende Nadeln, giebt ein *Hydrochlorid*, ein weifses, durch heifses Wasser zersetzliches Pulver; ein *Hydrobromid*, von gelblicher Farbe, wird in gleicher Weise durch heifses Wasser zersetzt. Das Anilid giebt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat* in gelben, bei 55° schmelzenden Krystallen, unlöslich in Wasser, sehr löslich in organischen Lösungsmitteln. Das *Benzoylderivat*, glänzende farblose Krystalle vom Schmelzp. 103 bis 104°, verhält sich in gleicher Weise. Das durch Einleiten nitroser Dämpfe in eine Suspension des Ketons in Alkohol entstehende *Aethylphenylketonnitrosoanilid*, $CH_3CH(NC_6H_5NO)COC_6H_5$, bildet gelbe, bei 75° schmelzende Krystalle, welche die Liebermann'sche Reaction geben. *Aethylphenylketonmethylanilid*, $CH_3CH[N.C_6H_5.CH_3]COC_6H_5$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 48°. *Aethylphenylketon-o-toluid*, farblose, dünne Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. *Aethylphenylketon-p-toluid*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 90 bis 91°. *Aethylphenylketon-m-xylid*, feine, farblose

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 66—80. — [2]) JB. f. 1896, S. 1843. — [3]) Im Original „dimethyldiphénylparadiazine".

Nadeln, Schmelzp. 161 bis 161,5°, wenig löslich in Alkohol von 93°. *Aethylphenylketon-α-naphtalid* und *Aethylphenylketon-β-naphtalid* bilden gelbe Pulver, das erste bei 161 bis 163° schmelzend, das zweite bei 120 bis 121°. — Bei Einwirkung der aromatischen Amine auf das monobromirte Aethylphenylketon bei ihren Siedetemperaturen entstehen Indolderivate. *Methylphenylindol* bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 91 bis 92°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. *Methylphenyl-o-toluindol*, farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, Schmelzp. 92 bis 94°. — Das durch directe Bromirung von Aethylphenylketon entstehende Bromderivat ist mit dem beschriebenen, in der α-Stellung bromirten Keton identisch. — III. α-Brombutyrylchlorid. Das Product der Einwirkung ist das früher [1]) beschriebene *Monobrompropylphenylketon*, dessen Untersuchung in gleicher Weise wie die des Monobromäthylphenylketons durchgeführt worden ist. Mit alkoholischem Ammoniak giebt dasselbe *Diäthyldiphenylpyrazin* [2]), $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2C_4N_2$, farblose, in Wasser unlösliche Krystalle, Schmelzp. 140°. Mit Hydroxylamin entsteht *Aethylphenylglyoxim*, $C_2H_5.C(NOH)C(NOH)C_6H_5$, farblose Krystalle, Schmelzp. 204 bis 206°. Aufser den a. a. O. beschriebenen Derivaten sind noch folgende dargestellt worden: *Propylphenylketon-m-xylid*, farblose Krystalle. Schmelzp. 106 bis 107°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. *Propylphenylketon-β-naphtalid*, feine, glänzende, farblose Nadeln, Schmelzp. 151 bis 152°, löslich in Alkohol. *Propylphenylketon-α-naphtalid*, gelbes, amorphes Pulver, Schmelzp. 137 bis 138°, in siedendem Alkohol wenig löslich. — IV. α-Bromisobutyrylchlorid. Das Product der Reaction, destillirt zwischen 135 und 145° unter 20 bis 25 mm Druck. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Das durch directe Bromirung des *Isopropylphenylketons* erhaltene *Bromderivat* ist ein schwach gelbliches Oel, welches unter 30 mm Druck zwischen 146 bis 148° fast ohne Rückstand übergeht. Spec. Gew. bei 0° 1,379. Es giebt mit Anilin das *Isopropylphenylketonanilid*, $C_3H_6(NHC_6H_5)COC_6H_5$, gelbe, bei 136 bis 137° schmelzende Nadeln. Das Hydrochlorid dieses Anilids ist ein weifses, durch heifses Wasser zersetzliches Pulver. — V. β-Chlorpropionylchlorid. Das Product der Reaction ist eine chlorhaltige, farblose Flüssigkeit, welche durch Ueberführen in das Anilid, $CH_2(NHC_6H_5)CH_2COC_6H_5$, Schmelzp. 111 bis 112°, als *β-Monochloräthylphenylketon* charakterisirt wurde. *Hr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1100—1103. — [2]) Im Original „diéthyldiphénylparadiazine".

A. Collet[1]) untersuchte die *Einwirkung von Chloracetylchlorid auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Er fand, dafs bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid (70 bis 75 g) auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid (50 g) und Benzol (200 g)[2]), sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei der Siedetemperatur des Benzols, stets *Monochloracetylbenzol* in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 57 bis 58° erhalten wird. Das Monochloracetylbenzol wird beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht weiter angegriffen; erhitzt man aber ein Gemisch von Monochloracetylbenzol (10 g) im Glycerinbade mit Toluol (150 g) und Aluminiumchlorid (20 g), so entsteht *Methyldesoxybenzoin*, $C_6H_5COCH_2C_6H_4CH_3$, in kleinen, farblosen, in Alkohol löslichen, bei 84 bis 85° schmelzenden Nadeln. Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid (50 g) auf Toluol (200 g) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (65 bis 70 g) bei gewöhnlicher Temperatur wird *p-Monochloracetyltoluol*, $CH_3C_6H_4COCH_2Cl$, in farblosen, bei 55,5 bis 56° schmelzenden Krystallen erhalten, welches beim Erhitzen mit alkoholischer Kaliumacetatlösung den lange, farblose, bei 83 bis 83,5° schmelzende, in Alkohol lösliche Nadeln darstellenden *p-Toluylcarbinolessigäther*, $CH_3C_6H_4COCH_2COOCH_3$, und beim Erhitzen mit Anilin das in gelblichen, bei 118 bis 120° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Methyl-p-tolylketonanilid*, $CH_3C_6H_4COCH_2NHC_6H_5$, liefert. Läfst man Chloracetylchlorid auf siedendes Toluol einwirken, oder erhitzt man p-Chloracetyltoluol (10 g) im Glycerinbade mit einem Ueberschufs von Toluol (200 g) und Aluminiumchlorid (20 g), so wird *Desoxytoluoin*, $CH_3C_6H_4COCH_2C_6H_4CH_3$, gebildet, welches in farblosen, in Alkohol löslichen, bei 97 bis 98° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das bei der Einwirkung von in Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmtem Aluminiumchlorid (25 g) auf ein Gemisch von p-Xylol (25 g) und Chloracetylchlorid (27 g) entstehende *Monochloracetyl-p-xylol*, $(CH_3)_2C_6H_3COCH_2Cl$, bildet in Alkohol und Benzol lösliche, bei 31 bis 32° schmelzende Krystalle. In gleicher Weise entstand bei der Einwirkung eines Gemisches von Chloracetylchlorid (24 g) und Mesitylen (25 g) auf in einem Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmtes Aluminiumchlorid (25 g) das farblose, in Alkohol lösliche, bei 68,5° schmelzende Krystalle darstellende *Chloracetylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2COCH_2Cl$. Endlich wurde beim Behandeln einer Lösung von Di-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 506. — [2]) Siehe auch Friedel und Crafts, JB. f. 1877, S. 320 f.; f. 1884, S. 528 f.

phenyl (10 g) in einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid (10 g) und Chloracetylchlorid (8 g) *p-Monochloracetyldiphenyl*, $C_6H_5C_6H_4COCH_2Cl$, als gelbliches, krystallinisches, in Alkohol lösliches, bei 122 bis 123° schmelzendes Pulver gewonnen. *Wt.*

L. Bouveault[1]) wies in einer Notiz über die *Anwendung der Methode von Friedel und Crafts*[2]) *zur Darstellung aromatischer Acetone und Aldehyde darauf hin*, dafs ihm die Darstellung von *Acetophenon*, *p-Acetyltoluol*, *Acetyl-m-xylol*, *Isovalerylbenzol*, *Acetylcymol*, *Propionylcymol*, *Butyrylcymol*, *Acetylanisol*, *Butyrylanisol*, *Acetylveratrol*, *Methylacetylthymol* stets in der Weise gut gelungen ist, indem er auf ein Gemisch von 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs oder Phenoläthers mit 1 Mol. Aluminiumchlorid etwas weniger als 1 Mol. des Säurechlorids Tropfen für Tropfen einwirken liefs. Zur Beendigung der Reaction wurde vorsichtig erwärmt, das Reactionsproduct dann in kaltes Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schliefslich unter vermindertem Druck rectificirt. *Wt.*

D. Vorlaender. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone[3]). — Verfasser stellt einige Beobachtungen zusammen, die auf das verschiedene Verhalten einander nahestehender Ketone und auf scheinbare Abweichungen von jener Regel hinweisen, nach der in Ketonen nur das dem Carboxyl benachbarte Methylen mit Benzaldehyd reagiren soll. *Vergleich aliphatischer und hydrocyklischer Ketone.*

Diäthylketon, $\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & .\,CO\,. & CH_2 \end{matrix}$, und *Ketopentamethylen*, $\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & .\,CO\,. & CH_2 \end{matrix}$,

geben mit 2 Mol. Benzaldehyd keine analogen Verbindungen[4]), da aus ersterem ein gesättigtes Hydropyronderivat, aus letzterem eine Dibenzalverbindung entsteht. Aehnlich unterscheidet sich

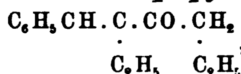
Di-n-propylketon, $\begin{matrix} C_2H_5 & & C_2H_5 \\ \cdot & & \cdot \\ CH_2 & .\,CO\,. & CH_2 \end{matrix}$, von *Suberon*, $\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & CO\,. & CH_2 \end{matrix}$.

Verfasser glaubt auf Grund noch anderer in der Abhandlung angegebener Beispiele annehmen zu können, dafs die Benzaldehydreaction die An- oder Abwesenheit des Restes $CH_2.CO.CH_2$ in einem Keton als ringbildenden Bestandtheil bestätigen kann. Dipropylketon, Benzaldehyd, Alkohol, Wasser und 10 proc. Natronlauge wurden 30 Tage unter öfterem Schütteln zusammengestellt.

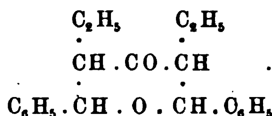
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1020. — [2]) JB. f. 1877, S. 320 f. — [3]) Ber. 30, 2261. — [4]) JB. f. 1896, S. 1747.

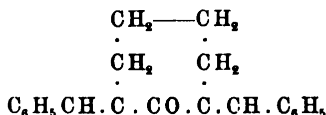
Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren des letzteren der fractionirten Destillation unter 40 mm Druck unterworfen. I. Fraction von 100 bis 147° bestand aus Benzaldehyd, II. Fraction von 150 bis 170° enthielt wenig Benzaldehyd, III. Fraction von 170 bis 190° enthielt ein Oel von der Zusammensetzung des *Benzaldipropylketons*,



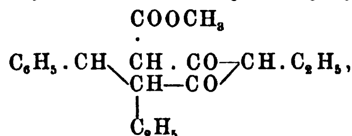
IV. Fraction von 200 bis 235° stellte ein dickes Oel dar von der Zusammensetzung eines *Hydropyronderivates*,



Suberon und Benzaldehyd verbinden sich leicht zu Dibenzalsuberon in verdünnter, wässerig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kali oder Natron,



Schmelzp. 107°. Das Product addirt 2 Mol. Brom unter Bildung eines Tetrabromids, Schmelzp. gegen 185°. *Vergleich von Dipropyl- und Diäthylketon.* Benzaldehyd verbindet sich mit Dipropylketon sehr träge und unvollständig, während die Reaction mit Diäthylketon nach kurzer Zeit vor sich geht und zu einem Hydropyronderivat führt. Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Ketone drückt Verf. durch eine ringähnliche Constitution des Dipropylketons aus. In derselben Weise verhalten sich die Monobenzalverbindungen der beiden Ketone. Benzaldipropylketon vereinigt sich weniger leicht mit Benzaldehyd als Benzaldiäthylketon. Bei der Einwirkung von Malonsäuremethylester auf Benzaldipropyl- und Benzaldiäthylketon war indessen kein Unterschied wahrzunehmen. Der Methylester der *Phenyldiäthylhydroresorcylsäure*,



krystallisirt aus wässerigem Methylalkohol in Prismen, Schmelzp. 139°. Die Eigenschaften des Methylesters der *Phenyldimethyl-*

hydroresorcylsäure[1]) vgl. l. c. Aus dem Ester kann auch die zweibasische *Hydroresorcylsäure* dargestellt werden, wenn man die Lösung des Esters in überschüssiger, alkoholisch-wässeriger Kalilauge etwa zehn Tage stehen läſst, den Alkohol verdunstet und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Die alkoholische Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid dunkelbraun und auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt. Die Säure schmilzt bei 124° unter Abgabe von Kohlensäure und geht in *Phenyldimethylhydroresorcin* über, Schmelzp. 190 bis 192°. Letzteres zeigt die Eisenchloridreaction nicht mehr. *Pinakolin* und *Pinakon*. Pinakolin vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd zu dem schön krystallisirenden Benzalpinakolin (vgl. diesen JB., S. 2149). Pinakon reagirt dagegen nicht mit dem Aldehyd. Ferner sind noch einige Versuche angegeben, bei denen Pinakon Umlagerung in Pinakolin erleidet. *Complexe Benzaldehydverbindungen*. Benzaldehyd und Methyl-n-propylketon verbinden sich zu einem bei 197° schmelzenden, aus Alkohol in feinen, weiſsen Nadeln krystallisirenden Körper. Die Benzaldehydverbindung eines im Acetonöl enthaltenen unbekannten Körpers schmilzt bei 233°. Benzaldehyd und Phoron oder Mesityloxyd vereinigen sich in Gegenwart von Natron zu amorphen complexen Verbindungen. *Kb.*

A. Hantzsch und E. von Hornbostel. Zur Isomerie der Anile und Hydrazone[2]). — Die Autoren versuchen, die Isomerie der beiden von Möhlau und Hornbostel entdeckten Condensationsproducte von Acetessigester und Benzylamin aufzuklären[3]). Beide besitzen die Formel $C_{18}H_{17}NO_2$, das primär gebildete α-Derivat, Schmelzp. 79 bis 80°, geht beim Schmelzen über in das β-Derivat, Schmelzp. 21 bis 21,5°, leicht löslich, im Licht sich zu dem α-Derivat zurückisomerisirend. Ihr chemisches Verhalten war gleich und bot keinen Anhalt, zu entscheiden, ob structurisomere, kohlenstoffstereoisomere, oder stickstoffstereoisomere Körper vorliegen. Bei keiner weiteren Condensation von Benzylamin und Acetessigester ähnlichen Ketonen konnten zwei Condensationsproducte aufgefunden werden; bei den dialkylirten Acetessigestern trat überhaupt keine Condensation ein, wohl wegen der reactionshemmenden Wirkung der Methylgruppen. Benzylamin condensirt sich mit Benzoylessigester z. B. zu einem Körper $C_{18}H_{19}NO_2$ vom Schmelzp. 68°, mit Acetophenon zu einer Verbindung $C_{15}H_{15}N$ vom Schmelzp. 43 bis 44°, mit Benzophenonchlorid zu einer Verbindung vom Schmelzp. 64° ($C_{20}H_{17}N$), mit Anisylphenylketon-

---

[1]) Ann. Chem. 294, 297, 311. — [2]) Ber. 30, 3003—3009. — [3]) Ber. 27, 3376.

chlorid zu $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Dagegen entsteht aus Diphenylhydrazin und Acetessigester ein unscharf bei 120 bis 135° schmelzendes α-Derivat, welches beim Schmelzen in eine ölige β-Modification übergeht. Beide Modificationen zeigen ähnliche Uebergänge in einander wie die oben erwähnten Isomeren aus Benzylamin und Acetessigester. *Mg.*

Edward Kremers u. Oswald Schreiner. Anwendung der Carvoximmethode zur quantitativen Bestimmung von Carvon im verfälschten Krauseminzöl [1]). — Eine Methode, die Verfasser zur Bestimmung von Carvon in ätherischen Oelen ausgearbeitet haben (vgl. Pharmaceutical Review 1896, S. 76) und die in Bildung von Carvoxim durch Hydroxylamin, Abtreiben der flüchtigen Oele mit Wasserdampf und Wägen des getrockneten Rückstandes besteht, wurde angewandt, um ein Gemisch von 50 Proc. Krauseminzöl, $33^1/_3$ Proc. Cedernholzöl und $16^2/_3$ Proc. Gurjanbalsamöl zu analysiren. Dieses Gemisch entspricht den Anforderungen der amerikanischen Pharmakopöe in Bezug auf Dichte und Drehung. Durch Ermittelung des Carvongehaltes mit Hülfe der Methode der Verfasser kann aber die Verfälschung bestimmt werden. Verfasser theilen die Resultate in einer Tabelle mit. In Folge der Schwerflüchtigkeit der in den Zusätzen anwesenden Sesquiterpene, deren Reste die Krystallisation des Carvoxims erschweren, sind die Resultate etwas zu niedrig, indefs befriedigend. *Bl.*

N. Zelinsky. Ueber Semicarbazone cyklischer Ketone [2]). — Mit dem von Thiele vorgeschlagenen Reagens auf Ketone, dem Semicarbazid [3]), hat Verfasser eine Reihe von Ketonen in Semicarbazone übergeführt. Die Verbindungen entstehen sehr leicht, wenn man das aus 20 g Semicarbazidchlorhydrat, 20 g Kaliumacetat und 60 g Wasser bestehende Reagens in mäfsigem Ueberschufs dem Keton zusetzt. In der Kälte erfolgt beim Schütteln die Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone, die dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisirt werden. Mit der Untersuchung dieser Semicarbazone sucht Verfasser zunächst zu ermitteln, in welcher Weise sich die Isomerie in der Constitution von Ketonen verschiedener Cyklen in den ihnen entsprechenden Semicarbazonen äufsert. Aus einer Zusammenstellung der Schmelzpunkte von 14 Semicarbazonen lassen sich zwar keine grofsen Unterschiede erkennen, aber die vorhandenen genügen immerhin zur Charakterisirung der einzelnen Verbindungen. Am

---

[1]) Pharmaceutical Review 1896, November; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 146. — [2]) Ber. 30, 1541. — [3]) Ber. 27, 32.

Schlufs ist noch die Methode angegeben, durch welche die stereoisomeren Semicarbazone aus *αα-Dimethylketopentamethylen* und aus *αα-Dimethylketohexamethylen* dargestellt wurden. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige bromirte Ketone[1]). — Die vom Verfasser angeführten Ketone sind in derselben Weise wie die früher beschriebenen[2]) aus den Chloriden bromirter Säuren und einem Kohlenwasserstoff mit Hülfe von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt worden. I. *p-Brompropionyltoluol*, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CHBr . CH_3$, wurde erhalten aus 50 g α-Brompropionylchlorid, 200 g Toluol und 70 g Aluminiumchlorid. Die Ausbeute betrug 45 g. Es bildet kleine, glänzende Blättchen, Schmelzp. 76 bis 77°, Siedep. 160 bis 162° bei 20 mm Druck und ist in Alkohol, Benzol, Toluol löslich, in Wasser unlöslich. Durch Oxydation des Ketons mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht Terephtalsäure. Es ergiebt sich hieraus die p-Stellung des Propionylrestes. Bei der Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung auf das Keton bildet sich das Aethyl-p-toluylketonanilid, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH . NHC_6H_5 . CH_3$, bräunlichgelbe Nadeln, Schmelzp. 104 bis 105°. II. *p-Brombutyryltoluol*, $CH_3 . C_6H_4COCHBrCH_2 . CH_3$. Aus 50 g α-Brombutyrylchlorid, 200 g Toluol und 65 bis 70 g Aluminiumchlorid erhält man 50 bis 55 g bromirtes Keton. Es ist ein gelbliches, unangenehm riechendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Toluol, Siedep. 169 bis 173° bei 20 bis 25 mm Druck. Bei Atmosphärendruck zersetzt es sich gegen 170° unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff und unter Bildung einer viscosen, stark gefärbten Flüssigkeit. Durch Permanganat wird das Keton zu Terephtalsäure oxydirt. III. *Brompropionyl-p-xylol*, $\underset{1.4}{(CH_3)_2} . C_6H_3 . \underset{2}{CO} . CHBr . CH_3$, wurde dargestellt durch allmähliches Zugeben der Mischung von 25 g p-Xylol und 40 g α-Brompropionylchlorid zur Mischung von 25 g Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Das Keton ist ein gelbliches Oel, Siedep. 166 bis 168° bei 40 bis 45 mm Druck. Es bildet mit Anilin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein in gelben, glänzenden Blättern krystallisirendes Anilid, Schmelzp. 110 bis 111°. m-Xylol lieferte unter denselben Bedingungen das *Brompropionyl-m-xylol*, eine gelbliche Flüssigkeit, Siedep. 160 bis 163° bei 20 bis 25 mm Druck. IV. *Brompropionylbiphenyl*, $C_6H_5 \underset{1}{.} C_6H_4 \underset{4}{.} CO . CHBr . CH_3$. Zur Darstellung wurden verwendet

[1]) Compt. rend. 125, 305. — [2]) Dieser JB., S. 2134.

9 g α-Brompropionylchlorid, 10 g Biphenyl, 10 g Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Das Keton bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 79 bis 80°, und ist in heifsem Alkohol leichter löslich als in kaltem. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entsteht die schwer lösliche, in langen, farblosen, glänzenden Nadeln sublimirende, bei 218° schmelzende p-Biphenylcarbonsäure. V. *Dibromphenylpropionylchlorid*, $C_6H_5CHBr.CHBr.CO.Cl$, das durch Einwirkung von Brom auf Cinnamylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhalten wurde, reagirt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und es entsteht das *Dibromdiphenylpropanon*, farblose, glänzende Nadeln, Schmelzp. 88°. Ein Product derselben Zusammensetzung, aber vom Schmelzp. 156 bis 157°, haben Claisen und Claparède[1]) dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Diphenylpropenon. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige Ketonester[2]). — Die chlorirten und bromirten Ketone bilden mit den Alkalisalzen der aliphatischen und aromatischen Säuren die Ester der entsprechenden Ketonalkohole. Verfasser hat die Essigester des Methylbenzoylcarbinols, des Aethylbenzoylcarbinols und des Dimethylbenzoylcarbinols dargestellt. Die alkoholische Lösung des bromirten Ketons wurde mit einem kleinen Ueberschufs von reinen, trockenen Kaliumacetat am Rückflufskühler erhitzt. Nach Trennung von ausgeschiedenem Bromkalium wurde der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen. Das hierdurch ausgefällte Oel wurde vom Wasser getrennt, filtrirt, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der *Essigester des Methylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.CH.(CH_3COO).CH_3$, aus Brompropionylbenzol erhalten, ist ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel, Siedep. 158 bis 160° bei 20 mm Druck, spec. Gew. 1,11, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Der *Essigester des Aethylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.CH.(CH_3COO)CH_2CH_3$, aus Brombutyrylbenzol dargestellt, ist eine gelbliche, ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedep. 164 bis 170° bei 25 bis 30 mm Druck. Der *Essigester des Dimethylbenzoylcarbinols*, $C_6H_5.CO.C(CH_3COO).(CH_3)_2$, entsteht, wenn man das beim Bromiren des Isopropylphenylketons in Schwefelkohlenstoff entstehende Bromketon mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung erhitzt. Der Ester ist ein hellgelbes, angenehm riechendes Oel, Siedep. 135 bis 140° bei 15 bis 20 mm Druck. Die angeführten Ester werden beim Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser verseift. Man erhält

[1]) JB. f. 1881, S. 623. — [2]) Compt. rend. 125, 354.

ölige, gelbliche, im Vacuum destillirbare Flüssigkeiten, die specifisch schwerer als Wasser sind und die reducirenden Eigenschaften der Acetole besitzen. Alkalische Kupferlösung und Silbernitratlösung werden zu Kupferoxydul bezw. metallischem Silber reducirt. In reinem Zustande konnten die Verbindungen noch nicht dargestellt werden. *Kb.*

A. Collet. Ueber einige Halogenderivate des Methylphenylketons [1]). — Chloracetylchlorid und Bromacetylchlorid wirken auf Monochlor- und Monobrombenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein unter Bildung von Dichlor-, Dibrom-, oder Chlorbromderivaten des Methylphenylketons. Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle des Säurechlorids und des Halogenkohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung eine dem Halogenderivat gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zugefügt. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird später durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Allmählich scheidet sich eine stark rostbraun gefärbte Masse aus, die nach dem Abgiefsen des Schwefelkohlenstoffs mit kaltem Wasser behandelt wird. Das hierdurch im festen Zustande abgeschiedene Keton wird zur Reinigung aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. *Chlormethyl-p-chlorphenylketon*, $CH_2Cl.CO.C_6H_4.Cl$, krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, Schmelzp. 101 bis 102°. Durch Oxydation des Ketons mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht p-Chlorbenzoësäure. Aus 30 g Chloracetylchlorid, 30 g Chlorbenzol und eben so viel Aluminiumchlorid wurden 35 g krystallisirtes Keton erhalten. *Chlormethyl-p-bromphenylketon*, $CH_2Cl.CO.C_6H_4.Br$, bildet feine, farblose, glänzende Nadeln, Schmelzp. 116 bis 117°. Bei der Oxydation des Ketons in alkalischer Flüssigkeit entsteht p-Brombenzoësäure. Die Ausbeute an Keton aus 30 g Chloracetylchlorid, 42 g Brombenzol und 35 bis 40 g Aluminiumchlorid betrug 40 g. *Brommethyl-p-chlorphenylketon*, $CH_2Br.CO.C_6H_4Cl$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, Schmelzp. 96 bis 96,5°. Bei der Oxydation geht es in p-Chlorbenzoësäure über. Aus 30 g Bromacetylchlorid, 21 g Chlorbenzol und 25 bis 30 g Aluminiumchlorid wurden 20 bis 25 g Keton erhalten. *Brommethyl-p-bromphenylketon*, $CH_2Br.CO.C_6H_4.Br$, stellt farblose, feine Nadeln dar, Schmelzp. 109 bis 109,5°, und geht bei der Oxydation in p-Brombenzoësäure über. Aus 30 g Bromacetylchlorid, 30 g Brombenzol und eben so viel Aluminiumchlorid entstanden 25 g Dibromketon. *Kb.*

---

[1]) Compt. rend. 125, 717.

S. Gabriel u. G. Eschenbach. Zur Kenntnifs der Derivate des Acetophenons [1]). — Um phenylirte Derivate des Oxäthylamins, $OH.CH_2.CH_2.NH_2$, darzustellen, haben die Verfasser das Verhalten einiger Acetophenonderivate geprüft und den bekannten Verbindungen dieser Reihe noch einige neue hinzugefügt. Bei der Reduction des *Amidoacetophenons*, $C_6H_5CO.CH_2NH_2$, in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht Acetophenon und Ammoniak. Die Reduction der *Phenacylphtalaminsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.COOH$, war ebenfalls erfolglos. Das *Oxim des Benzoylmethylphenyläthers* [2]), $C_6H_5C{=}NOH.CH_2.O.C_6H_5$, zerfällt bei der Reduction mit Natriumamalgam in α-Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH.NH_2.CH_3$, und Phenol. Das *Oxim des ω-Amidoacetophenons* entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ω-Amidoacetophenon und bildet schwach bräunliche oder röthlichgelbe Nadeln, Schmelzp. 140°. *ω-Cyanacetophenon* wurde mit 60 proc. Ausbeute aus dem Bromid des Acetophenons und Kaliumcyanid erhalten. Bei der Reduction desselben mit Natriumamalgam gelangt man zum β-Phenyl-β-milchsäurenitril, $C_6H_5CH.OH.CH_2.CN$, letzteres geht bei der Reduction mit metallischem Natrium in das *Phenylpropylamin* über, das auch noch aus Zimmtsäurenitril nach dem gleichen Verfahren gewonnen werden kann. Phosphorpentachlorid und Phenylmilchsäurenitril reagiren mit einander und bilden ein gelbes chlorhaltiges Oel, das indes nicht das Phenylchlormilchsäurenitril darstellt. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure bildet das Nitril ein Additionsproduct, Schmelzp. 116°. In rauchender Salzsäure löst sich das Nitril leicht auf, die Lösung ersarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Wenn diese Krystalle in lauwarmem Wasser gelöst werden, so scheiden sich aus der Lösung nach dem Filtriren und Erkalten farblose, vierseitige Schuppen, Schmelzp. 119 bis 120°, aus, die das *β-Phenyl-β-milchsäureamid*, $C_6H_5CHOH.CH_2.CO.NH_2$, darstellen und beim Kochen mit 15 proc. Salzsäure in Zimmtsäure übergehen. Die Versuche, das Amid mit Hypobromit nach der Hofmann'schen Methode in das Oxyamin überzuführen, haben bisher das gewünschte Resultat nicht ergeben. *Kb.*

Franz Kunckell. Ueber einige halogenisirte Ketone [3]). — *Brommethyl-p-tolylketon* wird erhalten, wenn man p-Tolylmethylketon in der fünffachen Menge Eisessig löst und langsam zu dieser Lösung 1 Mol. Brom hinzutropfen läfst, wobei sich reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Die rothe Flüssigkeit wurde nach einiger

[1]) Ber. 30, 1126. — [2]) Ber. 28, 3030. — [3]) Ber. 30, 577.

Zeit etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann in viel Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene, anfangs ölige Product erstarrt später. Aus Alkohol krystallisirt es in grofsen, farblosen Blättern, Schmelzp. 48 bis 50°. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Terephtalsäure, daraus ergiebt sich, dafs das Brom in eine der Seitenketten eingetreten ist. *Chlormethyl-p-tolylketon.* Eine Mischung von Chloracetylchlorid und Toluol in molekularen Mengen wurde tropfenweise zu einer Mischung von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff gegeben. Die Menge des Aluminiumchlorids war die gleiche wie die des Chloracetylchlorids. Die Reactionsmasse wurde nach einiger Zeit in Wasser gegossen. Nach Trennung des wässerigen Theiles wurde das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Keton bildet lange, flache Nadeln, Schmelzp. 67°. Die p-Stelle des Chloracetylrestes zur Methylgruppe nimmt Verfasser an. Nach derselben Methode ist aus m-Xylol, p-Xylol, Pentaäthylbenzol und Chloracetylchlorid das *Chlormethyl-m-xylylketon*, $C_6H_3(CH_3)_2.COCH_2Cl$, 1.3.4, lange, weifse Blätter, Schmelzp. 62 bis 63°, das *Chlormethyl-p-xylylketon*, $C_6H_3(CH_3)_2.COCH_2Cl$, 1.4.3, kleine, weifsgraue Nädelchen, Schmelzp. 32°, und das *Chlormethylpentaäthylphenylketon*, $C_6(C_2H_5)_5COCH_2Cl$, weifse, kurze Nadeln, Schmelzp. 104°, hergestellt worden. Die Ausbeute an den genannten Ketonen ist befriedigend. Verfasser stellt Mittheilungen über Einwirkung des Chloracetylchlorids auf andere Kohlenwasserstoffe, Phenolester, Naphtolester und ferner über die Einwirkung von Aminen und organischen Metallverbindungen auf halogenisirte Ketone in Aussicht. *Kb.*

Franz Kunckell. Ueber einige halogenisirte Ketone[1]. — *Chlormethyl-o-xylylketon*, $ClCH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, 1.2, bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 73 bis 74°. *Chlormethylpseudocumylketon*, $Cl.CH_2.CO.C_6H_2.(CH_3)_3$, bildet weifse, derbe Blätter und schmilzt bei 76°. *Chlormethylpentamethylphenylketon*, $Cl.CH_2.CO.C_6(CH_3)_5$, krystallisirt in weifsen Nadeln, Schmelzp. 110°. *Brommethylpseudocumylketon*, $Br.CH_2.CO.C_6H_2.(CH_3)_3$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, säulenförmigen Krystallen, Schmelzp. 56°. *Brommethylpentaäthylphenylketon*, $Br.CH_2.CO.C_6(C_2H_5)_5$, bildet kleine, weifse Nadeln und schmilzt bei 86°. In einer früheren Mittheilung[2] wurde ein Bromketon beschrieben, das beim Bromiren des reinen p-Tolylmethylketons entsteht. Dasselbe Derivat bildet sich auch, wenn Bromacetylbromid auf Toluol einwirkt und zwar unter den-

[1] Ber. 30, 1713. — [2] Vorstehendes Referat.

selben Bedingungen, die bei der Darstellung des Chlormethyltolylketons eingehalten wurden. Verfasser giebt der Verbindung daher die Formel $Br.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Kb.*

Franz Kunckell und Friedr. Johannsen. Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether[1]). — Wenn 50 g Aluminiumchlorid auf ein in dem $1^1/_2$fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöstes Gemisch von 50 g Phenol und 50 g Chloracetylchlorid einwirkt, so entsteht *Chloressigsäurephenylester*. Wenn dagegen die Mengen von Aluminiumchlorid und Chloracetylchlorid doppelt so grofs sind, so bildet sich das *p-Chlormethylketon* des Chloressigsäurephenylesters, $C_6H_4<^{OOCCH_2Cl}_{CO.CH_2Cl}$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, schmilzt bei 104° und geht bei der Oxydation mit Permanganat in p-Oxybenzoësäure über. Ersetzt man das Phenol durch Anisol, so gelangt man zu dem *p-Chlormethylanisylketon*, $C_6H_4<^{OCH_3}_{CO.CH_2Cl}$. Dasselbe wurde dargestellt aus 15 g Anisol, 22,5 g Chloracetylchlorid und 22,5 g Aluminiumchlorid. Es bildet weifse Nadeln, Schmelzp. 102°, und geht bei der Oxydation in Anissäure über. Bei Verwendung der doppelten Menge von Aluminiumchlorid und Chloracetylchlorid entsteht das *Dichlormethylanisyldiketon*, Dichloracetylanisol, $C_6H_3<^{OCH_3}_{(CO.CH_2Cl)_2}$, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 106° schmilzt. In ähnlicher Weise wurden noch *Chlormethyl-p-bromanisylketon*, $C_6H_3Br<^{OCH_3}_{CO.CH_2Cl}$, und *Dichlormethylphenetyldiketon*, Dichloracetylphenetol, $C_6H_3<^{OC_2H_5}_{(CO.CH_2.Cl)_2}$, dargestellt. Ersteres stellt weifse Nadeln dar, Schmelzp. 94°, letzteres weifse Blättchen, Schmelzp. 108. *Kb.*

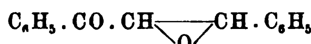
Franz Kunckell. Ueber einige Phenacylverbindungen[2]). — Phenacylbromid reagirt mit 2 Mol. eines primären oder secundären Amins unter Bildung von je 1 Mol. eines Bromhydrates der Base und einer Phenacylverbindung. Bei der Einwirkung des Bromids auf siedende, primäre, aromatische Amine entstehen Indole[3]). Verfasser berichtet über einige dieser Phenacylverbindungen. *Phenacyl-m-bromanilin*, $C_6H_5CO.CH_2NH.C_6H_4Br$. 1 Mol. Phenacylbromid reagirt mit 2 Mol. m-Bromanilin unter lebhafter

[1]) Ber. 30, 1714. — [2]) Daselbst, S. 573. — [3]) Möhlau, JB. f. 1881, S. 455; f. 1882, S. 764; Donner, Ber. 14, 171; Bichler, Ber. 15, 2466; 23, 166; 25, 2860.

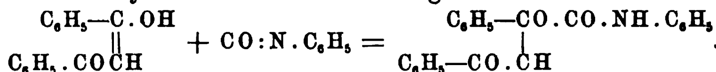
Wärmeentwickelung. Wenn man die beiden Substanzen in einer Schale unter Kühlung zusammengiebt, so verflüssigt sich zunächst die Mischung. Innerhalb kurzer Zeit erstarrt die Reactionsmasse krystallinisch. Nach Entfernung des Bromanilinbromhydrats mit Wasser und Salzsäure wird der Rückstand aus Chloroformalkohol umkrystallisirt. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, bildet weifse Blättchen und schmilzt bei 137°. Das *Chlorhydrat* stellt perlmutterglänzende Blättchen dar, Schmelzp. 163°. *Phenacyl-p-chloranilin*, $C_6H_5CO.CH_2.NH.C_6H_4.Cl$, entsteht, wenn man 1 Mol. Phenacylbromid in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. p-Chloranilin auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Es bildet weifse Blätter und schmilzt bei 167°. Ersetzt man bei dieser Reaction das Phenacylbromid durch sein m-Nitroderivat, so erhält man das *m-Nitrophenacyl-p-chloranilin*, $NO_2C_6H_4.CO.CH_2.HN.C_6H_4Cl$, gelbe Nädelchen, Schmelzp. 197°. Eine isomere Nitroverbindung entsteht beim Nitriren des Phenacyl-p-chloranilins. Letztere Nitroverbindung bildet rothgelbe Nadeln, Schmelzp. 181°. Das *Phenacyl-as-m-xylidin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$, durch directe Einwirkung des Bromids auf as-m-Xylidin erhalten, stellt gelbe Nadeln dar, Schmelzp. 98°. Das *Chlorhydrat* desselben bildet weifse Blätter, Schmelzp. 147°, und ist durch Wasser zerlegbar. Das *m-Nitrophenacyl-as-m-xylidin*, durch Einwirkung des Nitrophenacylbromids auf die Base in alkoholischer Lösung erhalten, bildet ziegelrothe Nädelchen, Schmelzp. 153°. *Phenacyl-α-naphtylamin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_{10}H_7$, entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtylamin mit Phenacylbromid und schmilzt bei 125°. Das nach analogem Verfahren hergestellte *Phenacyl-β-naphtylamin*, $C_6H_5COCH_2.NH.C_{10}H_7$, bildet kurze, gelbe Nadeln, Schmelzp. 150°, und das *m-Nitrophenacyl-β-naphtylamin* goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 179°. Das *Phenacyl-n-tetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}.N.CH_2.CO.C_6H_5$, entsteht bei der directen Einwirkung des Bromids auf die Base und bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 104°. Das *m-Nitrophenacyl-n-tetrahydrochinolin* entsteht bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung des Nitrophenacylbromids auf die Base und bildet goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 145°. Das *Phenacyl-p-phenetidin*, $C_6H_5CO.CH_2.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, bildet sich bei directer Einwirkung des Bromids auf die Base und stellt lange, gelbe Nadeln dar, Schmelzp. 102°. Durch Einwirkung von Phenacylbromid auf die alkoholischen Lösungen der Salze des p- und m-Kresols in der Wärme wurde der in weifsen Nädelchen krystallisirende *Benzoylmethyl-p-kresyläther*, Schmelzp. 68°, und der in langen, weifsen

Nadeln krystallisirende *Benzoylmethyl-m-kresyläther*, Schmelzp. 84°, erhalten. *Kb.*

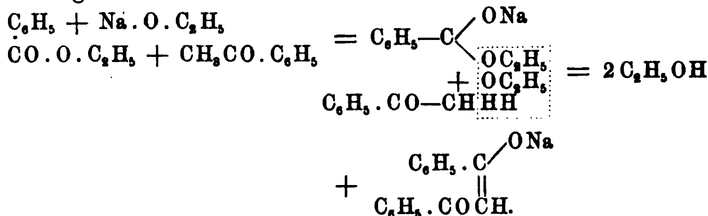
J. Wislicenus. Die tautomeren Formen des Dibenzoylmethans[1]). — Durch Einwirkung von Alkali auf Benzylidenacetophenondibromür erhielt B. Löwenheim ein aus allen Lösungsmitteln in langen Prismen und Nadeln krystallisirendes Product von gleicher Zusammensetzung und gleichem Schmelzpunkt (77,5 bis 78°) mit dem längst bekannten *Dibenzoylmethan*. Dieser Körper unterscheidet sich aber von dem Dibenzoylmethan durch seine Unlöslichkeit in wässerigem Alkali und durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction. Erst nach längerem Stehen tritt diese ein, wobei gleichzeitig eine Umwandlung in das sogenannte Dibenzoylmethan stattfindet. Die neue Verbindung verhält sich in einer Reihe von Reactionen vollkommen gleich dem Isomeren. Mit Phenylhydrazin wurde 1-3-5-Triphenylpyrazol, mit Hydroxylamin 1-3-Diphenylisoxazol erhalten. Da das neue Isomere mit Acetanhydrid keine Verbindung eingeht, fehlt in ihm die Hydroxylgruppe. Löwenheim schrieb ihm daher die Constitution



zu. Behandelt man aber beide Isomeren in derselben Weise mit Phenylisocyanat, so bleibt der Körper von Löwenheim ganz unverändert, wohingegen das Isomere 1 Mol. Phenylisocyanat anlagert unter Bildung eines bei 181° schmelzenden Körpers, der sich aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiren liefs. Diese Anlagerung von Isocyanat bedeutet aber das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls. Das sogenannte Dibenzoylmethan ist daher als *α-Oxybenzylidenacetophenon* aufzufassen und reagirt mit dem Isocyanat nach der Gleichung

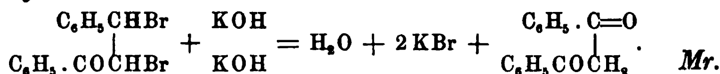


Die Bildung des *α-Oxybenzylidenacetophenons* erklärt sich dann durch folgendes Schema:



[1]) Ber. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. 1897, S. 301—306.

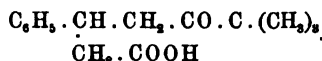
Dagegen erscheint der Körper von Löwenheim als ein wahres *Dibenzoylmethan*:



$$\begin{array}{l} C_6H_5CHBr \\ C_6H_5.COCHBr \end{array} + \begin{array}{l} KOH \\ KOH \end{array} = H_2O + 2KBr + \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}O \\ C_6H_5COCH_2 \end{array}.$$

Mr.

D. Vorländer u. F. Kalkow. Ueber Benzalpinakolin [1]). — Aus den Resultaten dieser Arbeit zieht Verfasser den Schluſs, daſs die seither gebräuchliche Constitutionsformel des Pinakolins als Keton nicht zweifelhaft erscheint. *Benzalpinakolin*, $C_6H_5.CH{=}CH.CO.C.(CH_3)_3$. 20 g Pinakolin und 21,2 g Benzaldehyd werden in 75 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser und 20 ccm 10 proc. Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich ein öliges Product ab, das beim Abkühlen erstarrt und das entweder aus Alkohol umkrystallisirt, oder im Vacuum bei 25 mm Druck und 194° destillirt werden kann. Die Ausbeute betrug 37 g statt der berechneten 37,6 g. Die Substanz schmilzt bei 41°, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schönen flachen Prismen, ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und die Dämpfe riechen nicht unangenehm. Wenn man diese Substanz in wässerig-alkoholischer Lösung mit 4 bis 5 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Soda acht Stunden kocht, so bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_2O_2$ (Benzalpinakolinoxim und Hydroxylamin). Nach Ansicht der Verfasser ist diese Verbindung durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung entstanden [2]). Die Substanz schmilzt bei 145 bis 160°, löst sich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge, fällt aus saurer Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat wieder aus und reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte. Das Benzalpinakolin verbindet sich mit Malonsäureester zur *δ-Ketonsäure*,



$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO.C.(CH_3)_3 \\ \quad\quad\; CH_2.COOH \end{array}$$

Natriummalonsäureester (2,2 g Na und 17 g Ester) wurde in Aether suspendirt und hierzu 18 g Benzalpinakolin gegeben. Nach sechsstündigem Kochen wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Verdünnte Schwefelsäure fällt dann aus der abgekühlten, filtrirten Lösung eine ölige Säure aus, die aber, wenn die Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen auf 150 bis 160° beendet ist, erstarrt. Die Ausbeute betrug 17 g Ketonsäure. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in

[1]) Ber. 30, 2268. — [2]) Vgl. Harries u. Lehmann, Ber. 30, 230.

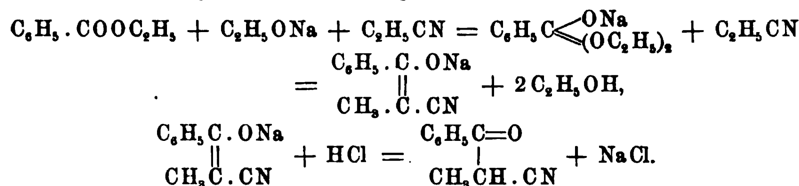
Nadeln und schmilzt bei 124°. Die *Oximsäure*, $C_{15}H_{21}O_3N$, entsteht beim Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung der Ketonsäure mit freiem Hydroxylamin. Dieselbe schmilzt bei 131°, reagirt sauer und löst sich in verdünnter Salzsäure, in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Säure beim Kochen in Hydroxylamin und Ketonsäure. Zur Darstellung des *Amids* wurde die Säure mit Acetanhydrid gekocht und das entstandene Anhydrid durch Schütteln mit concentrirtem Ammoniak zerlegt. Schmelzp. 133°. Es ist neutral, unlöslich in Natronlauge und krystallisirt aus heifsem Wasser oder Benzol in flachen Nadeln. Das *Dibromid* des Benzalpinakolins, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(CH_3)_3$, bildet sich durch Addition von 1 Mol. Brom. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in schönen Prismen, Schmelzp. 124°. Aus diesem Dibromid wird durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung das β-Diketon, *Benzoyltrimethylacetylmethan*, $C_6H_5CO.CH_2.CO.C.(CH_3)_3$, erhalten. Man kocht 30 g Dibromid mit der berechneten Menge Kali in 6 proc. alkoholischer Lösung etwa 15 Stunden lang. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird aus dem Rückstande das Keton mit Aether extrahirt und dann im Vacuum destillirt. Ausbeute 12 g. Das Keton ist flüssig, löst sich kaum in Natronlauge, färbt sich mit Eisenchlorid blutroth und geht bei der Einwirkung von Brom in eine Monobromverbindung, $C_6H_5CO.CHBr.CO.C.(CH_3)_3$, über. Dieselbe krystallisirt aus Methylalkohol in weifsen Prismen, Schmelzp. 106°, und löst sich in Natronlauge, dagegen nicht in Carbonaten. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung und beim Kochen mit Alkalilauge tritt der Geruch nach Bromacetophenon auf. Das Diketon geht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eisessig in ein *Pyrazolderivat* über, das aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen Prismen krystallisirt, Schmelzp. 77°, Siedep. 229 bis 231° bei 25 mm Druck. Gegenüber Laugen ist das Diketon ziemlich beständig, da es erst bei längerem Kochen mit concentrirtem Kali in Acetophenon und Trimethylessigsäure gespalten wird. Bei einem anderen Versuche, bei dem die Darstellung und Spaltung des Diketons mit Lauge in einer Operation vorgenommen wurde, entstand Pinakolin und Acetophenon einerseits, Benzoësäure und Trimethylessigsäure andererseits. *Kb.*

F. Muttelet. Ueber das Dinitrophenyldiacetylmethan [1]). — Die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Acetylaceton, $CH_3COCH_2.CO.CH_3$, können nach der Untersuchung von A. Combes [2]) durch

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 803. — [2]) JB. f. 1886, S. 509 ff.; f. 1887, S. 623, 1422; f. 1888, S. 324.

Alkoholradicale ersetzt werden, wenn die Natriumverbindung des Acetylacetons mit Alkyljodiden behandelt wird. Verfasser ersetzte die Alkyljodide durch Chlordinitrobenzol und gelangte dadurch zu dem Dinitrophenyldiacetylmethan, $(CH_3CO)_2.CH.Na + C_6H_3.Cl.(NO_2)_2$, $1.2.4 = NaCl + (CH_3CO)_2.CH.C_6H_3.(NO_2)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Thl. Natriumacetylaceton in Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und zur warmen Lösung 1 Thl. Chlordinitrobenzol zugefügt. Nach Beendigung dieser Reaction wurde die Mischung in Wasser gegossen und mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Verbindung scheidet sich zunächst flüssig aus, erstarrt aber alsbald. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, schmilzt dieselbe bei 121°. *Kb.*

R. Walther und P. G. Schickler. Condensation von Säureestern und Cyaniden mittelst Natriumäthylat [1]). — Säureester [2]) können mit Verbindungen, die eine Methylengruppe enthalten, unter Mithülfe von Natriumäthylat condensirt werden, wenn die Methylenwasserstoffatome durch die benachbarte Stellung einer acidificirenden Gruppe, wozu auch die Cyangruppe gehört, günstig beeinflufst werden. Die Arbeit bildet eine Erweiterung derjenigen von Fleischhauer [3]), aus der hervorgeht, dafs Acetonitril an der Condensation Theil nimmt, dafs aber die höheren Glieder dieser Reihe, wie Aethylcyanid etc., sich nicht mehr an der Reaction betheiligen. *Cyanäthylphenylketon* (*Benzoyläthylcyanid.* Die Einwirkung von Aethylcyanid auf Benzoësäureester mit Hülfe von Natriumäthylat sollte in folgender Weise verlaufen:



$$C_6H_5.COOC_2H_5 + C_2H_5ONa + C_2H_5CN = C_6H_5C\begin{cases}ONa\\(OC_2H_5)_2\end{cases} + C_2H_5CN$$

$$= \begin{array}{c}C_6H_5.C.ONa\\ \| \\ CH_3.C.CN\end{array} + 2\,C_2H_5OH,$$

$$\begin{array}{c}C_6H_5C.ONa\\ \| \\ CH_3C.CN\end{array} + HCl = \begin{array}{c}C_6H_5C{=}O\\ | \\ CH_3CH.CN\end{array} + NaCl.$$

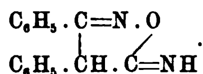
Von den verschiedenen Versuchen, diesen Körper darzustellen, ist der letzte relativ am meisten von Erfolg begleitet gewesen. Hiernach wurden Benzoësäureäther, Aethylcyanid mit der berechneten Menge Natriumalkoholat im geschlossenen Rohre fünf Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um unverbrauchtes Cyanid und Ester wegzunehmen.

---

[1]) J. pr. Chem. 55, 305. — [2]) JB. f. 1889, S. 1764; Ann. Chem. 282, 1. — [3]) JB. f. 1893, S. 956.

Die eine Hälfte des wässerigen Antheils wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und die andere mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. In beiden Fällen erfolgte geringe ölige Ausscheidung. Das Hydroxylaminderivat erstarrte nicht, während die Phenylhydrazinverbindung nach drei Monaten fest wurde. Beim Umkrystallisiren aus Benzol wurden kleine harte Tafeln von schwach brauner Farbe erhalten, Schmelzp. 100 bis 104°, die das *Hydrazon* des Cyanäthylphenylketons darstellten. Andere Versuche mit Isoamylcyanid, Benzoësäureester und Natriumäthylat ergaben als wesentliches Endresultat Benzoësäure. Die, wenn auch geringe, Bildung des Ketons kann daraus geschlossen werden, dafs salzsaures Diazobenzol mit der wässerigen, unzersetzten Lösung der Natriumverbindung eine aus heifsem Benzol in goldgelben Blättchen krystallisirende, bei 220° unter Zersetzung schmelzende Benzolazoverbindung giebt. Die Condensation der verschiedenen aliphatischen Cyanide mit Benzoësäure war also nicht oder unvollkommen zu erreichen, dieselbe gelang besser bei Verwendung von Benzylcyanid. *Cyanbenzylphenylketon* (*Cyandesoxybenzoin*), $C_6H_5CO.CH.CNC_6H_5$. 20 g trockener Benzoësäureester wurde mit der dreifachen Menge trockenen Aethers gemischt und die Mischung nach Zusatz von 6,8 g bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetem Natriumäthylat so lange der Ruhe überlassen, bis die Masse zu einem gelatinösen Kuchen erstarrt war. Alsdann wurden 17 g Benzylcyanid zugemischt. Nach zwei Tagen wurde die Masse mit Wasser gelöst und die Lösung mit Aether extrahirt. Der wässerige Antheil wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein Oel zurück, das in der Kälte erstarrte. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht. Das Cyandesoxybenzoin krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln, Schmelzp. 87 bis 90°, besitzt saure Eigenschaften, löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, erleidet jedoch durch dieselben nach kurzer Zeit Zersetzung in C_6H_5COOH und $C_6H_5.CH_2.CN$. Verdünntes Ammoniak, alkoholisches Kali, verdünnte Säuren bewirken beim Kochen die gleiche Spaltung. Gegen concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure ist es ziemlich beständig, da es beim Eintragen in concentrirte, auf 120° erwärmte Schwefelsäure keine Veränderung erleidet, sondern nur in das Säureamid übergeht. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° während fünf Stunden entsteht Desoxybenzoin. Wenn man die neutrale Lösung des Ketons in verdünntem Ammoniak mit einigen

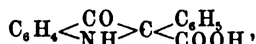
Metallsalzlösungen zusammenbringt, erhält man charakteristische Fällungen, so mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag, mit Mercurichlorid einen weifsen, krystallinischen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag. Das *Cyandesoxybenzoinhydrazon* bildet feine, bräunlich gefärbte Nadeln, die bei 169° schmelzen. Das *Cyandesoxybenzoinoxim* krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmelzp. 160 bis 162°. Aus diesem Körper konnte beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° keine charakteristische Verbindung erhalten werden. In Folge dessen vermuthen die Verfasser, dafs kein wahres Oxim vorliege, sondern ein *Diphenylisoxazolonimid*,



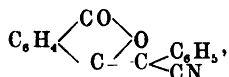
Das durch Einwirkung von Acetanhydrid auf diese Substanz erhaltene Acetylderivat ist eine *Diacetylverbindung*, für die vom Verfasser zwei mögliche Formeln angegeben werden. Es schmilzt nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 144 bis 145° und krystallisirt in Prismen. Das *Desoxybenzoincarbonsäureamid* wird, wie oben erwähnt, durch Eintragen von Cyandesoxybenzoin in 120° warme, concentrirte Schwefelsäure gewonnen. Nach dem Abkühlen wird die Säure in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Amid abscheidet. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weifsen, mikroskopisch kleinen Nadeln, Schmelzp. 172 bis 173°. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Abgabe von Ammoniak Zersetzung ein, in geringer Menge tritt dabei die *Desoxybenzoincarbonsäure* auf. Das *Oxim* dieser Carbonsäure entsteht, wenn das Amid in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin $1^1/_2$ Stunden gekocht und das Gemisch nach dem Erkalten mit Säure übersättigt wird. Es schmilzt bei 138 bis 139° unter Zersetzung und zeigt starke saure Eigenschaften. Das *Phenylhydrazon* der Carbonsäure entsteht in gleicher Weise wie das Oxim. Es geht von 85 bis 150° in eine zähflüssige Masse über, hat nur schwach saure Eigenschaften und ist leicht löslich. *Desoxybenzoincarbonsäure* konnte aber in reinem Zustande nicht erhalten werden. *Desoxybenzoincarbonsäureäthylester*, *Benzoylphenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5 . COC_6H_5 . CH . COOC_2H_5$, bildet sich, wenn man in eine alkoholische Lösung des Cyandesoxybenzoins bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas einleitet, dann zwei Tage stehen läfst und darauf die Masse mit Wasser verdünnt. Der in öligen Tropfen abgeschiedene Ester wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach

dem Verdunsten des Aethers als Oel zurück, das jedoch bald erstarrt. Derselbe wird aus Ligroin umkrystallisirt. Kleine rhombische Prismen, Schmelzp. 90°. *Benzolazodesoxybenzoin*, $C_6H_5.COC_6H_5CH.N_2.C_6H_5$, scheidet sich beim Vermischen der Lösung von Cyandesoxybenzoin in viel Alkohol mit einer stark gekühlten Lösung von Diazobenzolchlorhydrat in Form von orange gefärbten Flocken ab. Aus Benzol krystallisirt es in goldgelben Blättchen, Schmelzp. 159°. Es ist sehr beständig gegen starke Lauge, es löst sich nicht darin auf und spaltet auch beim Kochen kein Ammoniak ab. Daraus schliefsen die Verfasser, dafs die Cyangruppe abgespalten wurde. *Imidobenzoylbenzylcyanid* (*Phenacetobenzodinitril*), $C_6H_5C{=}NHC_6H_5.CH.CN$, bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Cyandesoxybenzoin, das auf 160 bis 170° erhitzt ist. Das Product stellt nach dem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol weifse, glänzende Blättchen dar, Schmelzp. 146°. Beim Digeriren dieser Verbindung mit Salzsäure wird das Cyandesoxybenzoin zurückgebildet. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Abspaltung von Ammoniak tiefgreifende Zersetzung ein. Verfasser erwähnt ferner noch verschiedene Versuche, die unternommen wurden, um auf anderem Wege eine Synthese des Cyandesoxybenzoins zu bewirken, die aber erfolglos waren. Weiter wurde geprüft, ob sich Benzylcyanid mit den Estern der o- und m-substituirten Benzoësäuren condensiren läfst, doch auch hier entsprachen die Resultate nicht den Erwartungen. Zunächst wurden o-Chlor- und m-Brombenzoësäureester versucht, indem dieselben mit Benzylcyanid und frisch bereitetem Natriumäthylat zusammengebracht wurden. In beiden Fällen konnte die Bildung von erheblichen Mengen der Ketone nicht constatirt werden. o-Nitrobenzoësäureester reagirt mit Benzylcyanid und Natriumäthylat sehr heftig. Aus dem Reactionsproduct wurde eine aus Alkohol in länglichen, grünlich gefärbten Prismen krystallisirende Substanz erhalten. Schmelzp. 225 bis 230° unter Zersetzung. Der Körper besitzt basische und stark saure Eigenschaften und giebt mit Metallsalzen charakteristische Fällungen, so mit Silbernitrat einen grünlich gelben, flockigen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen solchen von bläulich grüner Farbe, mit Eisenchlorid einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wurde kein Ammoniak abgegeben. Hiernach konnte das erwartete Cyanbenzyl-o-nitrophenylketon nicht vorliegen. Beim Erhitzen dieses Körpers mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° entstand neben Kohlen-

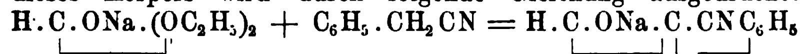
säure eine Verbindung, die aus verdünntem Alkohol in weifsen, zarten, hellgelben Prismen krystallisirte, bei 80° schmolz und keine sauren, sondern basische Eigenschaften besafs. Die Analysenresultate verweisen auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_3$. Verfasser vermuthet, dafs in dem hochschmelzenden Körper eine *Pseudoindoxylcarbonsäure*,



vorliegt, die durch die Einwirkung der Salzsäure 1 Mol. Kohlensäure abgiebt und 2 Mol. Wasser aufnimmt. Bei Verwendung des m-Nitrobenzoësäureesters wurde nur m-Nitrobenzoësäure erhalten. Phtalsäurediäthylester reagirt mit Benzylcyanid und Alkoholat unter grofser Wärmeentwickelung und unter Bildung von *Cyanbenzylidenphtalid*,

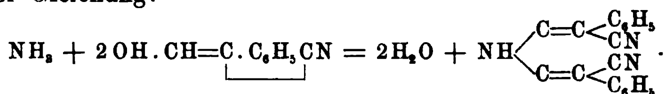


weifse Nadeln, Schmelzp. 164°. *Condensation von Ameisensäureäthylester mit Benzylcyanid. Oxymethylenbenzylcyanid* (Phenylcyanoxyäthylen), $OH.CH{=}C{-}CNC_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Natriumalkoholat mit Aether überschichtet, mit Eiswasser gekühlt und dann ein Gemisch von je 1 Mol. Ester und Cyanid hinzugegeben. Alsbald setzte sich ein weifser Niederschlag ab, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Die wässerige Lösung des Niederschlages wurde zunächst zur Entfernung von Benzylcyanid mit Aether extrahirt, sodann von Neuem mit Aether gemischt und allmählich mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nach jedem Zusatz wurde sofort umgeschüttelt, um den ausgeschiedenen Körper in Aether aufzunehmen. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine weifse Masse, die aus Alkohol in weifsen, kleinen Blättchen krystallisirte, Schmelzp. 157 bis 158°. Die Entstehung dieses Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$H.C.ONa.(OC_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2CN = H.C.ONa.C.CNC_6H_5 + 2C_2H_5N_5OH$. Das Cyanid ist löslich in Alkohol, Benzol, heifsem Wasser, unlöslich in Petroläther. Von Kali- oder Natronlauge, wie auch von Ammon wird es schon in der Kälte zersetzt in das bezügliche Formiat und Benzylcyanid, das seinerseits weitere Zersetzung erleiden kann. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Mit Metallsalzlösungen giebt es Fällungen, mit Eisenchlorid eine

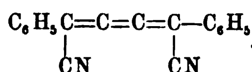
intensiv blau-violette Färbung. Es reducirt in schwach ammoniakalischer Lösung Silbernitrat. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Verbindung beim Erhitzen auf 140° im geschlossenen Rohre, es entstehen Phenylessigsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $CHOH{=}C.CNC_6H_5 + H_2O = HCOOH + C_6H_5CH_2.CN$. Beide Verbindungen werden aber weiter zerlegt. In alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, liefert das Cyanid Benzoësäure. Wenn man trockenes Ammoniak bei 160° über Oxymethylenbenzylcyanid leitet, so erhält man eine bräunliche Masse. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen, Schmelzp. 175°. Der Körper ist das *Diphenylcyanvinylamin* und entsteht nach folgender Gleichung:



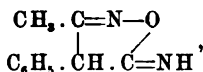
$$NH_3 + 2\,OH.CH{=}C.C_6H_5CN = 2H_2O + NH\begin{cases} C{=}C{<}^{C_6H_5}_{CN} \\ C{=}C{<}^{CN}_{C_6H_5} \end{cases}.$$

Die Substanz hat saure Eigenschaften und löst sich in viel Alkali mit intensiv gelber Farbe auf. Kalilauge zersetzt sie beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt unter Aufnahme von Wasser Rückbildung des Oxymethylenbenzylcyanids ein. Ein Benzoyl- oder Acetylderivat konnte nicht erhalten werden. In derselben Weise, wie Ammoniak, wirkt Methylamin ein, es entstcht das in langen, gelben Nadeln krystallisirende, bei 88 bis 89° schmelzende *Diphenylcyanvinylmethylamin.* Wenn man dagegen das Cyanid in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. salzsaurem Methylamin in wässeriger Lösung versetzt, so krystallisirt in weifsen Nadeln ein Körper aus, der bei 73 bis 75° schmilzt. Verfasser giebt demselben folgende Formel: $CH.NH.CH_3C.C_6H_5CN$. *Anilidomethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5.C.(CN){=}CH.NH.C_6H_5$, entsteht, wenn man je 1 Mol. des Cyanids und Anilins in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt. Der Körper stellt gelblich weifse Nädelchen vom Schmelzp. 155 bis 156° dar. Kochende Säuren und Alkalien verändern es nicht. Mit Eisenchlorid giebt es eine gelbe Fällung. Anilin setzt sich nicht mit demselben um. Durch Einwirkung von Nitrit auf die Lösung des Cyanids in Eisessig werden zwei Verbindungen erhalten, die eine bildet gelbe, leicht zersetzliche Nädelchen und schmilzt bei 51° unter Aufschäumen, die andere eine röthliche Substanz und schmilzt bei 107 bis 110°. In verdünnten Alkalien lösen sie sich beim Erhitzen mit kirschrother, später mit brauner Farbe. Der Stickstoffgehalt der gelben Verbindung

ist bedeutend geringer als der für ein Nitrosoderivat berechnete. *Benzoyloxymethylenbenzylcyanid*, $C_6H_5.C.(CN)=CH.O.COC_6H_5$, nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, bildet lange, weifse Nadeln, Schmelzp. 116 bis 117°. Es ist in Alkali unlöslich. Phosphorpentachlorid wirkt auf Oxymethylenbenzylcyanid bei 130° ein unter Bildung einer bräunlichgelben Masse. Aus derselben wurden nach dem Waschen mit heifsem Petroläther durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol weifse, filzige Nadeln erhalten, Schmelzp. 186 bis 187°. Die Lösung derselben in verdünntem Alkohol zeigt blauviolette Fluorescenz. Der Körper ist chlorfrei und die Analysenresultate sprechen für die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}N_2$. Verfasser vermuthet folgende Constitution:



Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die alkoholische Lösung des Cyanids entsteht eine *Oxyamidoverbindung*, $CH.N(OH)HC.C_6H_5CN$, die breite Tafeln oder weifse Nadeln darstellt. Die *Methyl*- und *Aethylester* des Oxymethylenbenzylcyanids wurden versucht darzustellen durch Einwirkung von Salzsäure auf die methyl- bezw. äthylalkoholische Lösung des Cyanids. Im ersten Falle wurde eine geringe Menge von weifsen Krystallen, Schmelzp. 90°, erhalten, im zweiten Falle ein gelber, amorpher, stickstoffhaltiger Körper, der beim Erhitzen mit Alkalien roth wurde. Diazobenzolchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes des Cyanids einen gelben Niederschlag hervor, der aus Alkohol in canariengelben Nadeln krystallisirt und bei 147 bis 148° schmilzt. *Cyanbenzylmethylketon*, *Acetobenzylcyanid*, $C_6H_5CH.(CN).COCH_3$, wurde aus je 1 Mol. Essigäther, Benzylcyanid und Natriumalkoholat gewonnen. Es krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in weifsen Prismen, Schmelzp. 89 bis 90°, löst sich in Alkalien und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Bei mäfsigem Erwärmen von je 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Cyanid bildet sich *Methylphenylisoxazolonimid*,



weifse Nadeln, Schmelzp. 112 bis 113°. Die Verbindung zersetzt sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Ammoniak und nicht in Hydroxylamin. *Cyanbenzyläthylketon*, $CH_3.CH_2.CO.CH.CNC_6H_5$, wurde aus Propionsäureester, Benzylcyanid und

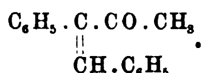
Natriumäthylat durch Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, harten Täfelchen, Schmelzp. 58°, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. In alkalischer Lösung zersetzt es sich. Mit freiem Hydroxylamin in alkoholisch-wässeriger Lösung erwärmt, entsteht daraus das *Aethylphenylisoxazolonimid*, weifse Nädelchen, Schmelzp. 70 bis 71°. Bei der Zersetzung mit HCl konnte nur NH_3 festgestellt werden. *Cyanbenzylpropylketon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH.C_6H_5CN$, wurde aus Buttersäureester, Benzylcyanid und Natriumäthylat gewonnen. Das Product ist flüssig. Das daraus mit Hydroxylamin dargestellte *Propylphenylisoxazolonimid* krystallisirt in Nadeln, Schmelzp. 107 bis 108°. *Cinnamylbenzylcyanid.* Zimmtsäureester, Benzylcyanid und Natriumalkoholat geben eine bei 162 bis 163° schmelzende, aus Benzol-Petroläther in kleinen, filzigen Nadeln krystallisirende Substanz. Mit Eisenchlorid giebt sie eine goldgelbe, in der Wärme rothbraune Färbung. Die Analysenresultate sprechen für die Formel der erwarteten Verbindung $C_{17}H_{13}NO$ + 1 Mol. Wasser. In welcher Weise dieses Molekül Wasser gebunden ist, ist nicht sicher festgestellt worden. Als Krystallwasser scheint es nach Ansicht des Verfassers nicht zu fungiren, weil bei längerem Erhitzen auf 150° kein merkbarer Gewichtsverlust eintritt. Wenn man in die methylalkoholische Lösung des Ketons Salzsäure einleitet, so entsteht der kein Wasser enthaltende *Cinnamylphenylessigsäuremethylester.* Der Condensationsversuch von Acetonitril mit Phenylessigsäure ist insofern erfolglos gewesen, als nur eine Reaction zwischen Phenylessigester und Natriumäthylat stattgefunden hat. Das Product, der *Phenacetophenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5CH_2CO.CH.COOC_2H_5.C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen, Schmelzp. 76 bis 78°. *Phenacetobenzylcyanid*, Cyandibenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH.CNC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Phenylessigsäureester und Benzylcyanid mit Natriumalkoholat. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, weifsen Krystallen aus. Schmelzp. 85 bis 86°. Das Keton besitzt saure Eigenschaften. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, erfährt aber durch dieselben in der Kälte Zersetzung. Im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, geht es in *Dibenzylketon* über, das durch sein Hydrazon charakterisirt wurde. Durch Reduction mit metallischem Natrium oder Natriumamalgam entsteht Phenylessigsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenacetobenzylcyanid bei 170° bildet sich neben einem bei 60 bis 65° schmelzen-

den, nicht näher untersuchten Körper eine wachsähnliche Masse, die im Wesentlichen aus *Dibenzylcyanid* besteht. *Benzylphenylisoxazolonimid* scheidet sich nach dem Erwärmen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Cyandibenzylketon in tafelförmigen Krystallen aus. Schmelzp. 107 bis 108°. Das salzsaure Salz, das beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Imids ausfällt, ist leicht zersetzlich. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Phenacetobenzylcyanid entsteht ein Product, das bei 119 bis 120° schmilzt und wahrscheinlich eine dem Hydrazon isomere Verbindung ist. Der *Phenacetophenylessigsäuremethylester*, $C_6H_5CH_2CO.CH.COOCH_3 C_6H_5$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung des Phenacetobenzylcyanids. Er stellt glänzende, weifse Nädelchen dar, Schmelzp. 66 bis 67°. Der *Aethylester* schmilzt bei 77 bis 78°. Durch Zersetzung der Ester mit Kalilauge resp. Salzsäure wurde Phenylessigsäure erhalten. Das *Phenacetophenylessigsäureamid*, $C_6H_5CH_2CO.CH.CONH_2.C_6H_5$, kann durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Phenacetobenzylcyanids dargestellt werden. Auf Zusatz von Wasser fällt der Körper aus. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen, glänzenden Schuppen, Schmelzp. 162 bis 164°. Phenylhydrazin wirkt auf dieses Säureamid ähnlich wie auf Ketonsäureester ein. Es bildet sich ein Pyrazolonderivat unter Austritt von Ammoniak und Wasser. Das Säureamid wurde in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin etwa 20 Minuten lang erwärmt. Nach Zusatz von Wasser krystallisirten kleine, weifse Nädelchen aus, Schmelzp. 227°. Derselbe Versuch wurde in Eisessiglösung wiederholt, das Product zeigte dann den Schmelzp. 228°. Die aus Alkohol erhaltene Verbindung ist in Natronlauge unlöslich, dagegen löst sich die aus Eisessig erhaltene Verbindung leicht beim Erwärmen und fällt auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in weifsen Nadeln wieder aus, die in Wasser löslich sind und wahrscheinlich das Natronsalz darstellen. Aus der wässerigen Lösung scheidet Salzsäure eine in Wasser unlösliche Substanz aus. *Kb.*

Guido Goldschmiedt u. Gustav Knöpfer. Condensationen mit Phenylaceton [1]. — Die Verfasser haben Phenylaceton mit Benzaldehyd auf verschiedene Weise condensirt. 1. *Condensation mit Alkalihydrat.* Ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in molekularen Verhältnissen wurde mit Wasser und 8 proc. Kali-

[1]) Monatsh. Chem. 18, 437.

hydrat mehrere Tage an einen mäfsig warmen Ort gestellt. Durch wiederholte Krystallisation des in fester Form ausgeschiedenen Reactionsproductes aus Alkohol konnten zwei Verbindungen isolirt werden, von denen die eine leichter löslich ist, in gröfserer Menge entsteht und bei 71° schmilzt, während die andere bei 153° schmilzt. Eine dritte, bei 175° schmelzende Verbindung, die auch nur bei einem Versuche erhalten wurde, konnte der geringen Quantität wegen nicht untersucht werden. Die erste, bei 71° schmelzende Verbindung ist entweder *Cinnamenylbenzylketon*, $C_6H_5CH_2.CO.CH{=}CH.C_6H_5$, oder *Stilbylmethylketon*,



$$\begin{matrix} C_6H_5.C.CO.CH_3 \\ \| \\ CH.C_6H_5 \end{matrix}$$

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat entsteht nicht das zu erwartende Oxim, sondern eine aus dem primär entstandenen Oxim durch Umlagerung hervorgegangene Verbindung. Das neue Product ist in Alkalien und Säuren unlöslich und wird durch Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert. Es schmlzt bei 102 bis 103° und ist in Wasser sehr schwer, in heifsem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Die zweite, bei 153° schmelzende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln. Vorläufig lassen die Verfasser noch unentschieden, ob die Zusammensetzung der Substanz der Formel $C_{28}H_{20}O_2$ oder $C_{25}H_{24}O_2$ entspricht. 2. *Condensation mit Salzsäure.* In ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd in molekularen Verhältnissen wurde unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung und dann die roth gewordene dickflüssige Masse 24 Stunden stehen gelassen. Das inzwischen zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrte Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 140°. Dieselben stellen ein Additionsproduct des ungesättigten Ketons, $C_{16}H_{14}O$, dar. Beim Erhitzen auf 140° geht sämmtliche Salzsäure verloren und es hinterbleibt eine chlorfreie Verbindung, $C_{16}H_{14}O$, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 53 bis 54° schmilzt. Dieselbe ist isomer der bei der Condensation mit Kalilauge entstehenden, bei 71° schmelzenden Substanz. Eine nähere Untersuchung wird erst entscheiden können, ob ersteres Stilbylmethylketon und letzteres Cinnamenylbenzylketon ist, oder umgekehrt. Das bei 71° schmelzende Keton lagert sich nicht bei längerem Erhitzen auf 150° in das niedriger schmelzende um. 3. *Condensation mit Schwefelsäure.* Phenylaceton und Benzaldehyd wurden in molekularen Verhältnissen in Eisessig gelöst und dann mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es ent-

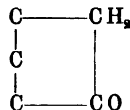
standen bei diesem Versuche immer nur geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, der sich aus Alkohol in blättchenartigen Krystallen ausscheidet und bei 120° schmilzt. *Kb.*

Victor Kaufmann[1]) berichtete über ein *Analogon des Indigos in der Indenreihe*, *das Diphtalyläthen*. Er fand, dafs bei der Oxydation des Diketohydrindens mit Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpersulfat, je nach den Reactionsbedingungen, vier verschiedene, wohl charakterisirte Körper erhalten werden, nämlich 1. ein grüner, durch Zersetzung mit verdünnten Säuren gelb werdender, das Kaliumsalz des Diphtalyläthans, des dem Indigweifs entsprechenden Körpers in der Indenreihe darstellenden Körper; 2. ein rother, das Analogon des Indigos darstellender, Diphtalyläthen oder Indenigo benannter Körper; 3. ein braungelber, wahrscheinlich dem Isatin entsprechender, Triketohydrinden oder Indantrion benannter Körper, und 4. als Endproduct der Oxydation eine wahrscheinlich mit der Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1) identische Säure. Das als Ausgangsmaterial für die Versuche dienende Diketohydrinden wurde nach den Angaben von Wislicenus und Kötzle[2]) durch Zersetzung des durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phtalsäurediäthyläther und Essigäther erhaltenen Natriumdiketohydrindencarbonsäurediäthyläthers in möglichst concentrirter wässeriger Lösung bei 70 bis 75° mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durch halbstündiges Erhitzen in einer $^1/_2$- bis $^3/_4$ proc. Wasserstoffsuperoxydlösung (50 ccm) unter Zusatz von Kalilauge (2,25 g) wird das Diketohydrinden (5 g) in ein Gemisch von Diphtalyläthankalium, Diphtalyläthan und Diphtalyläthen übergeführt, welchem das Diphtalyläthankalium durch Extraction mit siedendem Alkohol entzogen wird. So gewonnen stellt das *Diphtalyläthankalium*, C_6H_4 (–CO–, –CO–)CK–CH(–CO–, –CO–)C_6H_4, ein dunkelgrünes Krystallmehl, dar. Wird das rohe Oxydationsproduct des Diketohydrindens mit Eisessig, worin das Diphtalyläthankalium und das Diphtalyläthen löslich sind, ausgekocht, so hinterbleibt das *Diphtalyläthan*, C_6H_4(–CO–, –CO–)CH–CH(–CO–, –CO–)C_6H_4, als amorphes, gelbes, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliches, aus siedendem Anilin in mikroskopischen, unter Zersetzung über 200° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Pulver. Das *Diphtalyläthen* (*Indenigo*), C_6H_4(–CO–, –CO–)C=C(–CO–, –CO–)C_6H_4, wird am besten erhalten, indem man Diketohydrinden (5 g) mit Kaliumhydroxyd (2,2 g) in Wasser (50 ccm) löst und allmählich mit

[1]) Ber. 30, 382. — [2]) JB. f. 1889, S. 1561 ff.

80 proc., mit Ammoniak neutralisirtem Kaliumpersulfat (11,25 g) versetzt. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man auf dem Wasserbade, wobei man zur Neutralisation der sich bildenden Schwefelsäure nach und nach die berechnete Menge Lauge zusetzt. Der gebildete, abfiltrirte Niederschlag wird mit alkalischem, heifsem Wasser ausgewaschen, mit Eisessig einige Male ausgekocht und aus Xylol oder Anilin umkrystallisirt. Das so erhaltene *Diphtalyläthen* bildet feine, glänzende, alizarinrothe, über 200° unter theilweiser Zersetzung sublimirende, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln, und löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit eosinrother Farbe und Fluorescenz, in 48 proc. Schwefelsäure mit blaurother Farbe. Das bei der Oxydation des Diketohydrindens mit 3- bis $3^1/_2$ proc. Wasserstoffsuperoxydlösung neben Diphtalyläthen entstehende *Triketohydrinden* (*Indantrion*), C_6H_4 (–CO–, –CO–)CO, krystallisirt aus Eisessig in braungelben, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen, unter Zersetzung bei 190 bis 206° schmelzenden Blättchen. Die *Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1)*, $C_6H_4(\underset{(1)}{-COOH}, \underset{(2)}{-COCOOH})$, endlich liegt wahrscheinlich in dem durch Einwirkung von 4 Mol. Kaliumpersulfat auf eine neutral gehaltene Diketohydrindenlösung erhaltenen Producte vor. *Wt.*

E. Revis u. F. St. Kipping. Derivate des α-Hydrindons[1]). — Das α-Hydrindon besitzt nach Revis und Kipping insofern eine Aehnlichkeit mit dem Campher nach der Formel von Bredt, als beide den Complex

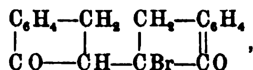


in Verbindung mit einer geschlossenen Kette zeigen. In einem gewissen Grade zeigt sich auch eine entsprechende Aehnlichkeit in den Reactionen beider Körper, die Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation entspricht der Entstehung von Camphersäure aus Campher. Das Dibromhydrinden ähnelt dem Dibromcampher in seiner Beständigkeit gegen Salpetersäure. Analog dem Campher bildet es ein Isonitrosohydrinden, aber damit ist die Aehnlichkeit der beiden Ketone auch erschöpft. Die auffallende Leichtigkeit, mit welcher das α-Hydrindon Condensationsproducte liefert, geht dem Campher ab. Während der Bromcampher gegen alkoholisches

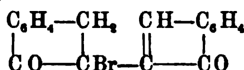
---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 238.

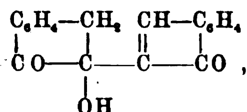
Kali sehr beständig ist, geht Monobromhydrindon hierbei leicht in einen Körper



Hydrindonylbromhydrindon, über. Dibromhydrindon liefert hierbei Indonylbromhydrindon, welchem die Formel



zugeschrieben wird. Behandelt man Hydrindon mit einer Auflösung von Br in NaOH, so entsteht ein Condensationsproduct von der Formel



Indonylhydroxyhydrindon genannt. Eine Umlagerung des Hydrindoxims, etwa in Hydrocarbostyril, liefs sich nicht durchführen; Versuche hierzu führten nur zu Condensationsproducten des freien Ketons. Das Isonitrosohydrindonnatrium existirt in einer blafsgelben und scharlachrothen Modification, welch letztere beim Erhitzen entsteht, aber nur in der Wärme beständig ist. Bei der Darstellung des α-Hydrindons aus Hydrozimmtsäurechlorid ist von grofser Wichtigkeit, dafs frisch bereitetes Aluminiumchlorid in Anwendung kommt [1]). Sein in schönen Prismen krystallisirtes Semicarbazon scheint 7 Mol. Wasser zu erhalten und schmilzt wasserfrei bei 239°, nachdem es bei 220° braun geworden ist. Hydrindonylbromhydrindon besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, krystallisirt monosymmetrisch (100 . $\bar{1}$01 . 001 . 101 . 110 . 22$\bar{1}$). Indonylbromhydrindon krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6, bildet damit lange farblose Krystalle, die bei 110° unscharf schmelzen. Indonylhydroxyhydrindon besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, seine Constitution kann nicht als sicher aufgeklärt gelten. Hydrindonazin, $C_{18}H_{16}N_2$, schmilzt bei 164 bis 165° und kann aus dem Keton mit Hydrazinsulfat unter Zusatz von Alkali gewonnen werden. Amidohydrindon entsteht durch Reduction des Oxims in verdünnter Essigsäure mit Na-Amalgam. Es wurde durch Darstellung von Oxalat, Acetat, Nitrat charakterisirt. Seine Benzoylverbindung schmilzt bei 142 bis 143°, die Benzylidenverbindung (durchsichtige Prismen) bei 74 bis 75°. *Mg.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 66, 484.

C. Liebermann. Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden [1]). — Eine gewisse Aehnlichkeit in der wahrscheinlichen Constitutionsformel des *Anhydrobisdiketohydrindens*, $C_{18}H_{10}O_3$, mit jener des Cörulignons gab Veranlassung, zu versuchen, ob der erstere Körper in ähnlicher Weise mit aromatischen, primären Basen reagirt, wie der letztere. In der That tritt die Bildung von Farbstoffen ein, wenn man heifse Lösungen des Anhydrobisdiketohydrindens mit heifsen Lösungen der Amine vermischt. Die in Chloroform und Aceton reichlich löslichen, in Wasser meist unlöslichen Condensationsproducte entstehen jedoch durch Austritt eines Moleküls Wasser aus je einem Molekül Amin und Anhydrobisdiketohydrinden, besitzen also die allgemeine Formel $C_{18}H_{10}NXO_2$. Sie zeigen keine basischen Eigenschaften, dagegen einen recht schwachen Säurecharakter, indem sie durch kochende Alkalien oder durch alkoholisches Kali mit rothgelber Farbe in Lösung gehen und aus solcher Lösung durch schwache Säuren wieder ausgeschieden werden. Durch kochende alkoholische Salzsäure werden die Condensationsproducte in ihre Componenten zerlegt. Secundäre und tertiäre Basen geben mit Anhydrobisdiketohydrinden keine gefärbten Condensationsproducte. Dagegen entstehen dieselben, wenn auch in viel schlechterer Ausbeute, aus Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$, und aromatischen Aminen. Mit negativem Erfolge wurden ferner folgende Körper mit Aminen in Reaction gebracht: Phenyldiketochlorhydrinden, Monobrom- und Dibromanhydrobisdiketohydrinden, Bisdiketohydrinden, Diphtalyläthen, Diphtalyläthan, 3-4-Dioxybenzalindandionmonomethyläther, Anthrachinonfarbstoffe, α- und β-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Chryso- und Picenchinon, Euxanthon, die Oxyketone der aromatischen Reihe u. s. w. *Phenyldiketohydrinden* giebt mit Eisessig und p-Toluidin gekocht schöne orangerothe Blättchen eines *Monotoluids*, $C_6H_4{-}CO{-}CH(C_6H_5){-}C{=}N.C_7H_7$ (mit Ringschluss zwischen C_6H_4 und C=), welches bei 244° schmilzt. — *Anhydrobisdiketohydrinden-p-toluid*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_4.CH_3$, bildet dunkel metallglänzende Nadeln, deren Lösungen blau gefärbt sind und welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothoranger Farbe auflösen; vermischt man dieselben mit viel Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, so bildet sich eine Sulfosäure. *Anhydrobisdiketohydrinden-ψ-cumidid*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_2(CH_3)_3$, krystallisirt in dunkelmetallischen Nadeln; *Anhydrobisdiketohydrinden-β-naphtalid*, $C_{18}H_{10}O_2.N.C_{10}H_7$, ist dem vorigen sehr ähnlich; *Anhydrobisdiketohydrinden-m-amidobenzoësäure*, $C_{18}H_{10}O_2.NC_6H_4.CO_2H$,

[1]) Ber. 30, 3137—3144.

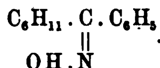
löst sich leicht in wässerigem Alkali mit rother Farbe auf; *Anhydrobisdiketohydrinden-p-chloranilin*, $C_{18}H_{10}O_2.N.C_6H_4Cl$, ist relativ schwer löslich. Aufserdem wurden Farbstoffe gewonnen mit Anilin, p-Bromanilin, α-Naphtylamin, m-Amidophenol, Amidothymol, p-Anisidin, sulfanilsaurem Natrium, o-Toluylendiamin, p-Phenylendiamin, p-Diamidodiphenylmethan u. a. *Sd.*

Victor Meyer und W. Scharvin. Ueber Hexahydrobenzophenon und seine Oxime[1]). — Seither konnte man von den unsymmetrischen Ketonen a–CO–b nur dann zwei räumisomere Ketoxime erhalten, wenn a und b beide aromatische Reste waren. Claus legte diese Thatsachen zu Gunsten seiner Ansicht aus, dafs die Isomerie der Oxime nicht als eine räumliche aufzufassen wäre. Die Verfasser haben nun festgestellt, dafs auch dann Isomerie eintritt, wenn nur ein Benzolkern vorhanden ist, aber der zweite Rest ein hexahydroaromatischer ist. Es wurde das *Hexahydrobenzophenon* mit zwei isomeren Oximen dargestellt. Das Keton wurde erhalten durch Einwirkung des Hexahydrobenzoësäurechlorids auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium. Es bildet farblose Nadeln von süfslichem Geruch, Schmelzp. 54°. Das Chlorid der Hexahydrobenzoësäure wurde erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die von Markownikow dargestellte Säure, Siedep. 179°. Es ist eine dem Benzoylchlorid ähnliche, stechend riechende Flüssigkeit. Zur Oximirung des Ketons wurden gleiche Theile desselben und salzsaures Hydroxylamin in verdünntem Alkohol gelöst und nach Zusatz einer wässerigen Lösung von 2 Thl. Natronlauge über Nacht stehen gelassen. Bei der Neutralisation erhält man das Oxim. Die α- und β-Formen lassen sich durch fractionirte Fällung der essigsauren Lösung des Oxims mit Wasser isoliren. *α-Hexahydrobenzophenonoxim* ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in dünnen, schräg abgeschnittenen, glänzenden Nadeln, Schmelzp. 155°[2]). *β-Hexahydrobenzophenonoxim* ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kurzen Prismen von charakteristischem Habitus, Schmelzp. 111°. Nach diesem Ergebnifs untersuchten die Verfasser noch das Verhalten eines nach der Formel $C_6H_5.CO.R$ zusammengesetzten Ketons bei der Oximirung. Es wurde hierzu das aus Caprilsäurechlorid und Benzol mittelst Chloraluminium dargestellte *Octanoylbenzol* gewählt. Das Keton stellt farblose Nadeln dar, Schmelzp. 22°, Siedep. 164° bei 15 mm Druck und giebt nur *ein* Oxim, das in Nadeln krystallisirt und bei 50° schmilzt. *Kb.*

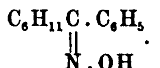
---

[1]) Ber. 30, 1940. — [2]) Vgl. Berichtigung, daselbst, S. 2862 (Anmerk.).

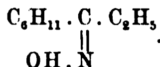
W. Scharvin. Ueber die Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons [1]). — Die Unterschiede der beiden Oxime [2]) des Hexahydrobenzophenons treten noch mehr hervor, wenn man dieselben der Beckmann'schen Umlagerung unterwirft. Das α-Oxim lagert sich sehr langsam um, das entstandene Product wurde als *Benzhexahydroanilid* charakterisirt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 147°. Hiernach kommt dem α-Oxim die folgende Configuration zu:



Die Umlagerung des β-Oxims vollzieht sich im Gegensatz zu der des α-Oxims momentan. Es entsteht dabei *Hexahydrobenzanilid*, das aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 130 bis 131° schmilzt. Die Configuration des β-Oxims ist demnach



Verfasser hat im Anschlufs hieran noch das Verhalten eines Ketons mit einem hydroaromatischen und einem aliphatischen Kern untersucht und dazu das *Hexahydropropiophenon* verwendet. Das Keton wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Hexahydrobenzoylchlorid auf 2 Mol. Zinkäthyl dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 195°. Mit Bisulfit vereinigt es sich nicht. Das Keton bildet bei der Einwirkung von Hydroxylamin in der Kälte nur *ein* Oxim, das aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Tafeln krystallisirt, Schmelzp. 72 bis 73°. Da dieses Oxim bei der Beckmann'schen Umlagerung in das Propionylderivat des Hexamethylenamins übergeht, so ergiebt sich für dasselbe die folgende Configuration:

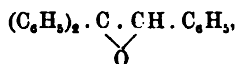


Das Keton verhält sich also bei der Oximirung wie die aliphatisch-aromatichen Ketone. Das Hexahydrophenyl fungirt dann ähnlich dem Phenyl. *Kb.*

A. Gardeur. Ueber Triphenyläthanon [3]). — Verfasser suchte die beiden Isomeren des Triphenyläthanons [4]), das Keton in der Enolform, $(C_6H_5)_2.C{=}COH.C_6H_5$, und das Triphenyläthanoxyd,

---

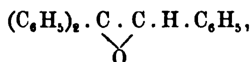
[1]) Ber. 30, 2862. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Belg. Acad. Bull. 34, 67. — [4]) Klingemann, Ann. Chem. 275, 88 und Collet, JB. f. 1896, S. 1418.



darzustellen. Das Oxyd konnte erhalten werden, während das Enol nur in Form seiner Benzoylverbindung zu isoliren war. Das *Triphenyläthanon* wurde nach der von Delacre[1]) angegebenen Methode aus Benzol, Trichloracetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen, Schmelzp. 136°, Siedep. 360°. Der *Benzoylester* des Triphenyläthanons soll nach Saint-Pierre durch Erhitzen einer Mischung von Keton und Benzoylchlorid entstehen. Verfasser erhielt hierbei aber immer negative Resultate und wandte deshalb folgendes Verfahren an: 4 bis 5 g des Ketons wurden mit einem kleinen Ueberschufs von Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre zwei bis drei Trage auf eine Temperatur von 240° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt. Der entstandene Benzoylester ist mit dem von Saint-Pierre dargestellten identisch, schmilzt bei 151° und geht bei der Verseifung mit caustischem Kali in Triphenyläthanon und Benzoësäure über. Die Constitution des Benzoylesters kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden: $(C_6H_5)_2 . C{=}C . (OCOC_6H_5) . C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2{=}C{=}(COC_6H_5)_2$. Nach der ersten Formel wäre die Verbindung ungesättigt, aber es wird weder beim Erhitzen im geschlossenen Rohre noch bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff aufgenommen. Dagegen spricht zu Gunsten der ersteren Enolformel das Verhalten des Esters gegen Natriumamalgam. Wenn man eine alkoholische Lösung des Benzoylesters mit Natiumamalgam behandelt, so wird der Ester zunächst verseift und dann zu Triphenyläthanol reducirt. Das Enol selbst konnte nicht isolirt werden, auch nicht bei langsamer Verseifung, es wurde stets die Ketoform, das Triphenyläthanon, erhalten. Nach der Untersuchung von Delacre kann in dem Keton leicht ein Wasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzt werden, wenn die Metalle auf eine warme Lösung des Ketons in Benzol einwirken. Dieses Natriumderivat des Triphenyläthanons liefert beim Erhitzen mit Monochlorbenzol im geschlossenen Rohre *Triphenylmethan*. Nach dieser Reaction entspricht der Natriumverbindung die Formel $(C_6H_5)_2 . CNa . CO . C_6H_5$. Aus einem solchen Körper kann normaler Weise nur Tetraphenyläthanon erhalten werden, das aber durch Spaltung in Triphenylmethan übergeht. *Triphenylbromäthanon*, $(C_6H_5)_2CBr . CO . C_6H_5$, ist von Delacre bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 857.

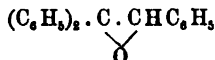
des Ketons in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff erhalten und durch Verseifung in den bei 84° schmelzenden tertiären Alkohol, *Triphenyläthanolon*, $(C_6H_5)_2C.OH.CO.C_6H_5$, übergeführt worden. *Triphenylchloräthanon*, $(C_6H_5)_2.CCl.CO.C_6H_5$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine nahezu zum Sieden erhitzte Lösung von Triphenyläthanon in Ligroin. Es ist ein gelbliches, viscoses Oel, das durch Wasser in Triphenyläthanolon zersetzt wird. Das Triphenyläthanolon wird aber besser durch Erhitzen von benzoësaurem Silber mit Triphenylbromäthanon auf 200° im geschlossenen Rohre während 24 Stunden dargestellt. Das Reactionsproduct, der *Benzoësäureester* des Triphenyläthanolons, krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in Nadeln, schmilzt bei 169° und geht bei der Behandlung mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung in Triphenyläthanolon und Benzoësäure über. Das Triphenyläthanolon geht in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin eine in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung ein, Schmelzp. 144°, die wahrscheinlich das *Hydrazon* des Alkohols darstellt. Triphenyläthanon liefert das aus Essigsäure in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende *Triphenyläthanonphenylhydrazon*, Schmelzp. 156°. *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Triphenyläthanon.* Wenn man auf eine Lösung von Triphenylbromäthanon in Essigsäure Zinkstaub einwirken läfst, so wird zunächst das Halogen durch Wasserstoff ersetzt und dann die Ketongruppe reducirt. Es entsteht das *Triphenyläthanol.* Zur Abscheidung desselben fällt man nach dem Filtriren mit Wasser und digerirt den Niederschlag mit Alkohol, der das unzersetzte Keton zurückläfst. *Triphenyläthanol* krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln, Schmelzp. 87°. Der *Benzoylester* desselben, der durch Erhitzen von Triphenyläthanol und Benzoylchlorid entsteht, bildet weifse, kleine Nadeln, Schmelzp. 145°. Da der Wasserstoff des Triphenyläthanons leicht durch Halogen ersetzt werden kann, hoffte Verfasser durch Einwirkung von Brom auf das Triphenyläthanol zum entsprechenden Bromid, $(C_6H_5)_2.C.Br.CH.OH.C_6H_5$, zu gelangen. Dieses Bromid konnte befähigt sein, durch Abspaltung von Bromwasserstoff entweder das gesuchte Enol, $(C_6H_5)_2.C{=}COH.C_6H_5$, oder auch das Oxyd des Triphenyläthylens,



zu geben. Zur Darstellung des Triphenylbromäthanols wurden 5 g Triphenyläthanol mit der berechneten Menge Brom in essigsaurer Lösung am Rückflufskühler erhitzt, bis die gelbe Farbe

der Flüssigkeit verschwunden war. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles von Eisessig wurde der Rest der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Essigsäure umkrystallisirt, Schmelzp. 115°. Der entstandene Körper stellt nun nicht das gewünschte Bromid des Triphenyläthanols dar, sondern das *Bromid* des *Triphenyläthylens*, $(C_6H_5)_2.C{=}CBr.C_6H_5$. Dieses Bromid verbindet sich mit Bromwasserstoff zu einem aus Essigsäure in feinen Nadeln krystallisirenden Product, Schmelzp. 106 bis 110°, das aber sehr leicht wieder Bromwasserstoff verliert. Der Benzoylester des Triphenyläthanols giebt ebenfalls bei der Einwirkung von Brom das Bromtriphenyläthylen. Ein analoges *Triphenylchloräthylen*, $(C_6H_5)_2.C{=}CCl.C_6H_5$, ensteht beim Erhitzen von Triphenyläthanon mit Phosphorpentachlorid und bildet kleine, glänzende Stäbchen, Schmelzp. 117°. Bei Verwendung von Phosphorpentabromid erhält man dagegen Triphenylbromäthanon. *Triphenyläthandiol*, $(C_6H_5)_2.C.OH.CHOH.C_6H_5$, das nach seiner Constitution unter Verlust von Wasser in eines der beiden Isomere des Triphenyläthanons übergehen kann, entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man in alkoholischer Lösung das Aethanolon mit der zehnfachen Menge der theoretischen Menge 7- bis 8 proc. Natriumamalgams behandelt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln, Schmelzp. 164°. Das *Biacetat* bildet sich beim Erwärmen des Diols mit Acetylchlorid und schmilzt bei 214°. Die Abspaltung von Wasser aus diesem Diol wurde auf verschiedenem Wege versucht. 1. Wenn man die Verbindung in essigsaurer Lösung erhitzt, so tritt keine Veränderung ein, nur mit der Zeit bildet sich Biacetat. Fügt man jedoch einen Tropfen Salzsäure hinzu, so tritt sofort Umwandlung in Triphenyläthanon ein. 2. Zum gleichen Resultate gelangt man, wenn mau HBr in die essigsaure Lösung des Diols einleitet oder 3. bei der Behandlung des Diols mit Chlorzink. Die folgende Methode scheint indessen einen besseren Erfolg zu haben. Man schmilzt Chlorzink und Diol, decantirt hierauf das obenschwimmende Oel und löst letzteres in verdünntem, warmem Alkohol auf. Nach dem Erkalten krystallisirt zunächst Triphenyläthanon aus und hierauf nach einigen Tagen verwachsene Nadeln, die bei 100 bis 102° schmelzen und eine Mischung von Triphenyläthanon und einem anderen Producte (wahrscheinlich dem Enol) zu sein scheinen, weil bei erneutem Krystallisiren nur das Triphenyläthanon erhalten wird. Das Triphenyläthandiol geht, wenn es längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten wird, in Benzaldehyd und Benzhydrol über. Bei der trockenen Destillation des Diols entsteht

neben Benzaldehyd und Benzhydrol noch der in feinen Nadeln krystallisirende Benzhydroläther, $(C_{13}H_{11})_2O$, Schmelzp. 118°. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Diols mit Kalihydrat und Natriumacetat tritt Spaltung in Benzaldehyd und Benzhydrol ein. Bei der Behandlung des Diols mit Zink und Essigsäure geht es in Triphenyläthanon über. Unter gewissen Bedingungen kann jedoch die Abspaltung von Wasser unter Bildung des Oxydes des Triphenyläthylens



eintreten. Diese Verbindung entsteht, wenn man das Diol in trockenem Benzol löst und dieser Lösung Phosphorpentoxyd zufügt und 10 Minuten bis zum Siedepunkte des Benzols erhitzt. Nach dem Filtriren der Lösung destillirt man einen Theil des Benzols ab und überläfst den Rest allmählicher Verdunstung. Das Product krystallisirt man aus Alkohol oder Eisessig um. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in Briefcouvert ähnlichen Krystallen aus, Schmelzp. 105°. Beim öfteren Krystallisiren oder beim Erhitzen in saurer Lösung lagert sich das Oxyd in das Triphenyläthanon um. In alkalischer Lösung scheint es dagegen beständig zu sein. *Kb.*

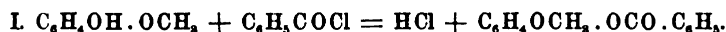
R. Löwy. Ueber Gallacetophenon [1]. — Das in der Seitenkette bromirte Gallacetophenon stellt Verfasser mit sehr gutem Erfolg aus dem *Triacetylgallacetophenon* dar. Letzteres wird erhalten, wenn 1 Thl. Gallacetophenon mit der dreifachen Menge Acetanhydrid und 1 Thl. entwässertem Natriumacetat eine halbe Minute gekocht und die Mischung dann in Wasser gegossen wird. Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, dicken Krystallen, Schmelzp. 83°. Aus diesem Triacetylderivat entsteht durch Bromiren das bei 103° schmelzende Triacetylgallacetophenonbromid. *Kb.*

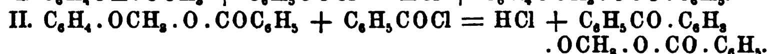
Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons. II. Mittheilung [2]. — Die Darstellung des *Benzoguajacols*, $C_6H_5CO.C_6H_3.OH.OCH_3$, ist folgende: 10 g Guajacol, 18 g Benzoylchlorid und 8 g Chlorzink werden bis zum Nachlassen der Salzsäureentwickelung in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und dann 24 Stunden mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat in Berührung gelassen. Nach dem Abgiefsen

---

[1] Ber. 30, 1465. — [2] Gazz. chim. ital. 27, I, 280; vgl. JB. f. 1896, S. 1429.

der Carbonatlösung wird das Product gewaschen, in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Natronhydrat verseift. Die gelbbraune Lösung wird nach Zusatz von Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und der erhaltene Körper von Neuem mit Soda behandelt und schliefslich aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung stellt hellgelbe Krystalle dar, Schmelzp. 131 bis 132°. Die Reaction zerfällt in zwei Theile:


I. $C_6H_4OH.OCH_3 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_4OCH_3.OCO.C_6H_5$.


II. $C_6H_4.OCH_3.O.COC_6H_5 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO.C_6H_3$
$.OCH_3.O.CO.C_6H_5$.

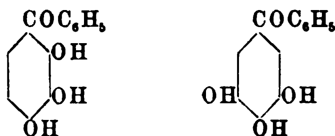
Acetylbenzoguajacol bildet weifse Prismenbüschel, Schmelzp. 105 bis 106°. *Benzoveratrol* entsteht entweder durch Methyliren des Benzoguajacols mit Hülfe von Jodmethyl, Methylalkohol und Kalilauge oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Veratrol in Gegenwart von Chlorzink. Es bildet weifse Krystalle, Schmelzp. 101 bis 102°. *Dinitrobenzoguajacol*, $C_6H_5.CO.C_6H.OCH_3.OH(NO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzoguajacol, das in Eisessig gelöst ist. Es stellt lebhaft gelbe Krystalle dar, Schmelzp. 188 bis 189°, die in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. *1,2-Dioxybenzophenon* läfst sich aus Benzoguajacol, Acetylbenzoguajacol und Benzoveratrol mit Hülfe von Jodwasserstoff darstellen. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen Prismen, die zu Büscheln gruppirt sind, Schmelzp. 134°. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Die Färbung geht auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoncarbonat in eine rothbraune über. Die Lösung in Alkali ist je nach der Concentration gelb oder rothbraun gefärbt. Die ammoniakalische Lösung reducirt in der Kälte Silbernitratlösung. Nach diesen Reactionen identificirt Verfasser diese Verbindung mit dem *Benzopyrocatechin* von Döbner [1]), obwohl der Schmelzpunkt für letztere Verbindung zu 145° angegeben ist. Beide Substanzen geben ein *Dibenzoylderivat*, das bei 95° schmilzt. *Kb.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons. III. Mittheilung [2]). — Bei der directen Einwirkung von Benzoylchlorid auf Trimethylpyrogallol in Gegenwart von Chlorzink bei 100° entsteht nicht das Trimethylbenzopyrogallol, sondern die bei der Reaction auftretende Salzsäure spaltet eine Methylgruppe ab und es bildet sich das *Dimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2$ $.OH.1.2.3$, isomer dem Hydrocotoin. Ein Theil dieses Dimethyl-

---

[1]) JB. f. 1881, S. 614. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 18.

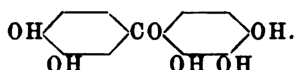
benzopyrogallols wird durch das Benzoylchlorid gleichzeitig in *Benzoyldimethylbenzopyrogallol* übergeführt. Beide Verbindungen sind leicht mit Natronlauge zu trennen. *Dimethylbenzopyrogallol*, das als Hauptproduct erhalten wird, krystallisirt aus Essigäther in grossen, gelben Prismen, Schmelzp. 130 bis 131°, und ist in Natriumhydroxyd löslich, in Alkalicarbonat unlöslich. *Acetyldimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2.O.CH_3CO$, entsteht aus dem Dimethylbenzopyrogallol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen Krystallen, Schmelzp. 104 bis 105°. *Benzoyldimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_2.O.C_6H_5CO$, läfst sich nach der Schotten-Baumann'schen Reaction aus Dimethylbenzopyrogallol darstellen. Es krystallisirt aus Essigäther in weifsen Krystallen, Schmelzp. 111°. Durch Methyliren des Dimethylbenzopyrogallols mittelst Kalilauge, Methylalkohol und Methyljodid gelangt man zum *Trimethylbenzopyrogallol*. Diese Verbindung entsteht ferner noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink auf Trimethylpyrogallol, das in einer geeigneten Substanz, z. B. Benzol, gelöst ist. Die Substanz ist flüssig und destillirt erst bei hoher Temperatur. Läfst man auf das Dimethylbenzopyrogallol oder sein Acetylderivat oder das Trimethylbenzopyrogallol Jodwasserstoff einwirken, so erhält man eine aus Wasser krystallisirbare Substanz, Schmelzp. 138°, die sich in kaustischem Alkali mit gelber Farbe löst und deren wässerige Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirt. Die Verbindung ist das von Graebe und Eichengrün[1]) dargestellte 1-2-3-Trioxybenzophenon, dessen Constitution einer der beiden Formeln entspricht:



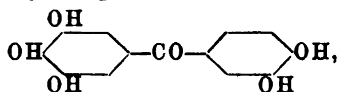
Der Methyläther dieses Trioxybenzophenons, das Trimethylbenzopyrogallol, ist demnach dem Methylhydrocotoin, $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$-1-3-5, isomer. *Kb.*

E. Nölting und Alfred Meyer. Ueber einige aromatische Oxyketone[2]). — Verfasser giebt die Darstellung und Eigenschaften von einigen neuen Oxyketonen an und beweist die Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone. I. *Pentaoxybenzophenon:*

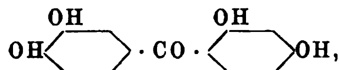
[1]) JB. f. 1891, S. 1529. — [2]) Ber. 30, 2590.



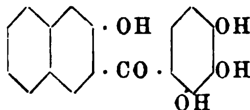
Je 1 Thl. Protocatechusäure und Pyrogallol wurden mit 3 Thln. Chlorzink eine Stunde auf 145° erhitzt. Das Product krystallisirt aus heifsem Wasser in hellgelben Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin, Schmelzp. 192 bis 193°. Concentrirte Schwefelsäure scheint das Keton in Protocatechusäure und Zersetzungsproducte des Pyrogallols zu zerlegen. Die Ausbeute beträgt 20 Proc. der Theorie. Das wasserfreie Keton ist intensiver gefärbt. Die Condensationen mit Pyrogallol scheinen in der Weise stattzufinden, dafs die Substituenten im Pyrogallolrest die Stellungen 1-2-3-4-CO.OH.OH.OH einnehmen. II. *Pentaoxybenzophenon*:



entsteht analog I. aus Gallussäure und Brenzcatechin und bildet feine, gelbe Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, verdünntem Alkohol, Aceton und unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, Schmelzp. 266°. Ausbeute 3 bis 4 Proc. Das wasserfreie Keton ist fast farblos. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Keton mit rother Farbe ohne Zersetzung auf, dagegen tritt beim Erhitzen Zerlegung in Protocatechusäure ein. III. *Tetraoxybenzophenon:*

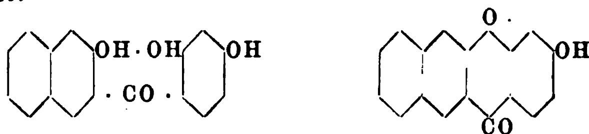


bildet sich beim Erhitzen von je 1 Thl. Protocatechusäure und Resorcin mit 3 Thln. Chlorzink auf 140°. Ausbeute 40 Proc. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braungelben, 2 Mol. Wasser enthaltenden Kryställchen, Schmelzp. 199°, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser. Die wässerige Lösung fluorescirt grün. IV. *Tetraoxyphenylnaphtylketon:*



Zur Darstellung dieses Ketons wurden 1 Thl. β-Oxynaphtoësäure, 3 Thle. Pyrogallol und 3 Thle. Chlorzink auf 145° erhitzt, bis die geschmolzene Masse erstarrte. Nach dem Waschen mit kaltem

und mit heifsem Wasser, sowie concentrirter Natriumacetatlösung wurde das Product aus verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisirt. Das Keton bildet kleine, gelbe Krystalle, Schmelzp. 287 bis 289°. V. Bei der Condensation von β-Oxynaphtoësäure mit Resorcin entstand eine Substanz, die nach der Analyse als ein Gemisch von Trioxyphenylnaphtylketon und Oxyxanthon anzusehen ist:



Der Versuch, β-Oxynaphtoësäure mit Brenzcatechin zu condensiren, war ohne Erfolg. Die hier genannten Ketone sind gelbe Beizenfarbstoffe. *Kb.*

L. Schnell. Ueber das Färbevermögen von Maclurin [1]). — Gut gereinigtes *Maclurin* färbt in der Hitze mit Eisenbeize oder Thonerdebeize versehenen Baumwollstoff schwach an. Das Präparat behielt auch diese Färbeeigenschaften, nachdem es wiederholt mit Bleiessig gereinigt worden war. Auch das von Ciamician aus Maclurin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellte Cumarinderivat, $C_6H_2(OH)_2$–$C[C_6H_3(OH)_2]$=CH–CO–O, besitzt dieselben Färbeeigenschaften wie das Maclurin. *Sd.*

A. G. Perkin. Derivate des Maclurins [2]). — Das früher hergestellte *Maclurinazobenzol*, $C_{13}H_8O_6[N_2C_6H_5]_2$ [3]), wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein *Triacetylmaclurinazobenzol*, $C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_3(N_2C_6H_5)_2$, übergeführt. Dasselbe bildet glänzende, feine, orangegelbe Nadeln, welche bei 240 bis 243° unter Zersetzung schmelzen. Es ist wenig löslich in heifser Essigsäure und Cumol. Kochende Alkalien und verdünnte Mineralsäuren spalten es unter Rückbildung des Maclurinazobenzols. *Phloroglucinazobenzol* liefert bei gleicher Behandlung nur ein in orangerothen, glänzenden Nadeln krystallisirendes *Monoacetylderivat.* Maclurin enthält den Phloroglucinrest; Maclurin liefert ein Pentaacetylderivat und das Maclurinazobenzol nur ein Triacetylderivat. Ebenso giebt das Phoroglucinazobenzol nur ein Monoacetylderivat; in beiden Fällen müssen daher in den Azobenzolverbindungen zwei Ketongruppen angenommen werden. *Sd.*

---

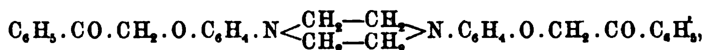
[1]) Mittheilungen des Technolog. Gewerbe-Museums, Wien, 7, 171—172; Chem. Soc. Ind. J. 16, 1011. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 186—191. — [3]) Daselbst 67, 933.

Goffredo Vignolo. Die Base des Hypnoacetins und ihre Derivate[1]). — Das vom Verfasser bereits früher[2]) kurz beschriebene *Hypnoacetin (Acetophenonacetylparamidophenoläther)*, C_2H_3O $NH.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, wird dargestellt durch zwei- bis dreistündiges Kochen alkoholischer Lösungen von Monobromacetophenon und Acetylparamidophenol, dem man die berechnete Menge Kalihydrat, in gleichem Gewicht Wasser gelöst, hinzufügt. Werden die genannten Lösungen ohne Erwärmung gemischt, so erhält man eine gröfsere Ausbeute an Hypnoacetin, dasselbe ist jedoch weniger rein. In keinem Falle übersteigt die Ausbeute 50 Proc. der berechneten. Das Hypnoacetin krystallisirt in durchsichtigen, feinen Blättchen von Perlmutterglanz, es schmilzt bei 160° unter Zersetzung, ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Bei 23,7° löst es sich in 274,6 Thln. absolutem Alkohol, bei 23,3° in 353,8 Thln. Alkohol von 85 Proc. Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Hypnoacetin verseift. Das zur Trockne verdampfte Verseifungsproduct giebt mit Salpetersäure eine intentiv violette Färbung, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Rubinroth umschlägt. Das mit Chlorwasserstoffsäure entstehende Verseifungsproduct des Hypnoacetins ist das Hydrochlorid einer Base des *Acetophenonparamidophenoläthers*, NH_2 $.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, welche aus der verdünnten Lösung durch Alkalihydrat als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Die Base krystallisirt aus Benzol in harten Krystallaggregaten; sie schmilzt bei 95°, ist sehr wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr löslich in warmem Alkohol, in Benzol und Chloroform. In trockenem Zustande ist die Base ziemlich luftbeständig, feucht dagegen schwärzt sie sich rasch an der Luft und am Licht. Sie reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation mittelst Permanganats in saurer Lösung liefert sie Benzoësäure. Die Base bildet wohlcharakterisirte Salze. Das *Hydrochlorid*, lange, feine, luft- und lichtempfindliche Nadeln, schmilzt bei 201°. Das *saure Sulfat*, Schmelp. 188°, und das *neutrale Sulfat*, Schmelzpunkt über 210°, enthalten beide 1 Mol. Krystallwasser. Das *Nitrat* schmilzt bei etwa 160°, das *Pikrat* bei 177°. Das *Benzoylderivat* schmilzt bei 166°, das *Oxim* ist in Aether äufserst löslich, das Phenylhydrazon schmilzt bei 128°. — Werden äquimolekulare Mengen von Aethylenbromid und

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 70—72, 122—127. — [2]) Daselbst [5] 4, I, 358—361.

Acetophenonparamidophenoläther unter Zugabe von Natriumacetat im Oelbade zwei Stunden lang auf höchstens 145° erhitzt, so erhält man *Di-p-oxyacetophenondiphenylpiperazin*:



$$C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>N.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5,$$

welches gereinigt ein weifses, krystallinisches Pulver darstellt. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aceton, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Aethylenbromid, und schmilzt bei 175°. — Bei Einwirkung von Kaliumcyanat im Ueberschufs auf das Hydrochlorid des Acetophenonparamidophenoläthers in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht *p-Oxyacetophenonphenylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, feine, licht- und luftempfindliche Nadeln ohne Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, mäfsig löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Der Körper zersetzt sich durch langes Kochen seiner Lösung und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. — Nach Untersuchungen von Luigi Devoto hat das Hypnoacetin auf den Menschen antithermische, analgische und hypnotische Wirkung und ist in täglichen Gaben von 0,25 bis 1 g nicht schädlich. Von Fausto Badano sind die physiologischen Wirkungen des salzsauren Acetophenonparamidophenoläthers an Thieren studirt worden. *Hr.*

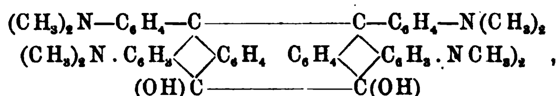
A. Haller et A. Guyot. Sur le vert phtalique; préparation et constitution [1]). — Die Entstehung des von O. Fischer [2]) beschriebenen Phtalgrüns aus Dimethylanilin und Phtalylchlorür führen die Verfasser auf eine Verunreinigung des letzteren durch Phtalyltetrachlorid zurück. Sie fanden, dafs aus käuflichem Phtalylchlorür und Benzol neben Diphenylphtalid geringe Mengen des Diphenylanthrons [3]) entstehen, was für die Anwesenheit des Tetrachlorürs im Phtalylchlorür beweisend ist. Aus reinem Tetrachlorür und Dimethylanilin in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich glatt das *Chlorhydrat des Phtalgrüns*, welches aus theerigem Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus viel Wasser rein erhalten wird und nach Verfassern die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}N_3OCl + H_2O$ besitzen soll; goldige Blättchen. *Nitrat*, $C_{32}H_{34}N_3O.NO_3$, goldige Flitter. Die wässerigen Lösungen dieser Salze haben die Farbe des Malachitgrüns, die auf Zusatz von Mineralsäuren orange wird. *Platinsalz*, $(C_{32}H_{34}N_3OCl.3HCl)_2.3PtCl_4$, zinnoberrothe Blättchen. Durch Reduction mit Zinkstaub in saurer

---

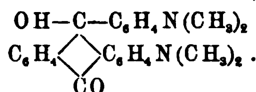
[1]) Compt. rend. 125, 221—223. — [2]) JB. f. 1881, S. 449. — [3]) Compt. rend. 121, 102.

Lösung entsteht die *Leukobase* des Phtalgrüns, $C_{32}H_{35}N_3O$. Prismen, Schmelzp. 235 bis 236°. *v. N.*

A. Haller u. A. Guyot. Sur le tétraméthyldiamidodiphényldianthranoltétraméthylédiamidé symmétrique de l'oxanthranol correspondant [1]). — Die schon von O. Fischer [2]) versuchte Condensation der Tetramethyldiamidodiphenylmethan-o-carbonsäure zu einem Anthranolderivat gelang den Verfassern in Dimethylanilinlösung unter Anwendung des Phosphoroxychlorids als Condensationsmittel. Das aus Toluol in gelben Blättchen krystallisirende Reactionsproduct, das *Tetramethyldiamidodiphenyltetramethyldiamidodianthranol*, $C_{48}H_{48}N_4O_2 + C_7H_8$, enthält 1 Molekel Krystalltoluol, welches bei 130° entweicht, und besitzt folgende symmetrische Structurformel:



Schmelzpunkt ca. 275°. Beim Erhitzen phosphorescirt es in Folge der Oxydation zu einem in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslichen Oxanthranol (der ursprüngliche Körper ist gelb löslich). Durch Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid entsteht eine intensiv blaue Lösung, welche in der Wärme sich bald entfärbt unter Abscheidung weifser Nadeln des *Tetramethyldiamidophenyloxanthranols*:

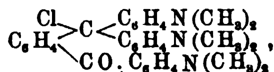


Prismen, Schmelzp. 213°. Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Die in Lösung blau gefärbten Säuresalze dieses Carbinols sind durch Wasser leicht dissociirbar, etwas beständiger ist das Chlorzinkdoppelsalz, welches in Nadeln von bronzenem Reflex krystallisirt. Da die Eigenschaften dieses Oxanthranols mit denjenigen des Fischer'schen Phtalgrüns nicht übereinstimmen, so mufs dem letzteren Körper eine andere Constitution zukommen. *v. N.*

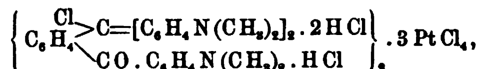
A. Haller u. A. Guyot. Sur le vert phtalique. Constitution [3]). — Auf Vorschlag Rosenstiehl's, der bei Färbeverfahren die grofse Aehnlichkeit des Phtalgrüns und Malachitgrüns bemerkt

[1]) Compt. rend. 125, 286—288. — [2]) JB. f. 1881, S. 448—454. — [3]) Compt. rend. 125, 1153—1156.

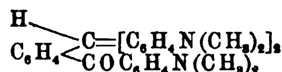
hat, nehmen die Verfasser für das Phtalgrün folgende Constitutionsformel an:



d. h. in der ortho-Stellung durch das Radical $CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ substituirtes Malachitgrün. Die Formel des Platinsalzes dieser Base:



entspricht dem für Platin gefundenen Werthe (25,9 Proc.); die O. Fischer'schen Analysen der Leukoverbindung stimmen mit der Formel:



überein. Die Verfasser kommen zu dem Resultat, dafs 1. das Fischer'sche Phtalgrün identisch ist mit dem grünen Farbstoff aus Phtalyltetrachlorid und Dimethylanilin. 2. Das Phtalgrün verdankt seine Entstehung bei der Fischer'schen Reaction der Anwesenheit des Phtalyltetrachlorids im Phtalyldichlorid; und 3. das Phtalgrün ist weder als ein Derivat des Phenolanthracens, noch als ein solches des Diphenylanthrons aufzufassen; es gehört zur Triphenylmethangruppe. — In einer Anmerkung weisen die Verfasser darauf hin, dafs die Platinsalze der amidirten Triphenylmethanderivate auf je vier in Chlorhydraten enthaltene Chloratome nur $1^1/_2$ Molekel $PtCl_4$ binden; weil nur die pentavalenten Stickstoffatome an der Fixirung des Platinchlorids theilnehmen.

v. N.

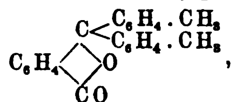
A. Haller und A. Guyot. Synthèses au moyen du tétrachlorure d'orthophtalyle fondant à 88°. (I.) Préparation de la diphénylanthrone [1]). — Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist schon vor zwei Jahren publicirt worden [2]). Als neu wäre hier nur eine molekulare Verbindung des *Diphenylanthrons mit Nitrobenzol* zu erwähnen, welche aus den erwärmten Componenten beim Abkühlen in grofsen, gelben Tafeln auskrystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{18}O + {}^1/_2 C_6H_5NO_2$.

v. N.

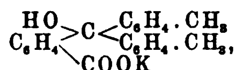
A. Guyot. Synthèses au moyen de tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°. (II.) Première partie: Étude de quelques homologues de la diphénylanthrone [3]). — Die vorhergehende Unter-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 873—879. — [2]) Compt. rend. 121, 102. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 966—982.

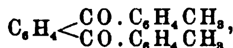
suchung fortsetzend, beschreibt der Verfasser einige, zum Theil neue Phtalylderivate und von diesen derivirende Diphenylanthrone. Das seit längerer Zeit bekannte Ditolylphtalid:



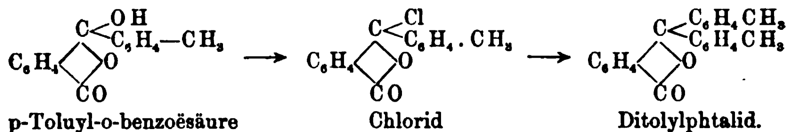
wurde rein und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 4 bis 5 Thle. reinen Toluols und 1 Thl. Phtalylchlorid bei 70° dargestellt. Als Nebenproduct tritt bei dieser Reaction in geringer Quantität (ca. 1 Proc.) das bei 217° schmelzende Ditolyl-3-methylanthron, welches auch aus Phtalyltetrachlorid und Toluol entsteht. Zur Trennung wurde das durch Umkrystallisiren bereits gereinigte Ditolylphtalid in alkoholischem Kali gelöst und bei 60° mit 2 Vol. Wasser verdünnt; das Ditolylphtalid bleibt dann als ditolylphenylcarbinol-o-carbonsaures Kalium:



in Lösung, während das Ditolylmethylanthron in weifsen Kryställchen ausfällt. In besserer Ausbeute (90 Proc.) entsteht das Ditolylphtalid aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid und Toluol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Herm[1]) erhielt bei dieser Reaction ein Oel, welches o-Diketon:



sein soll; nach Beobachtungen des Verfassers erstarrt dieses Oel zu fast reinem Ditolylphtalid beim Impfen mit einem Krystall jener Substanz. Zur Veranschaulichung der Reactionen giebt der Verfasser folgende Formelbilder:

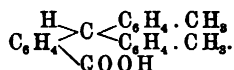


p-Toluyl-o-benzoësäure — Chlorid — Ditolylphtalid.

Aequimolekulare Mengen der Säure und Phosphorpentachlorid wurden unter fünffacher Menge Schwefelkohlenstoff bei ca. 50° zur Reaction gebracht. Vom Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vacuum auf ca. 100° befreites p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid wurde mit 3 bis 4 Thln. Toluol

[1]) Inaug.-Dissert., Greifswald 1893.

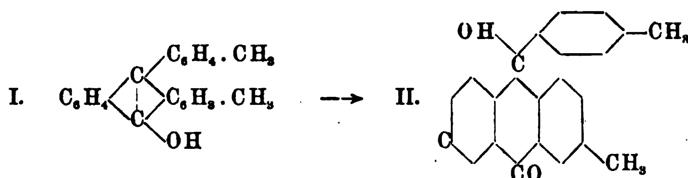
vermischt und allmählich bei ca. 80° mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, getrocknet und destillirt. Es resultirt das farblose, bei 118° schmelzende Ditolylphtalid. Dasselbe löst sich in alkoholischem Kali zu wenig beständiger *Ditolylphenylcarbinol-o-carbonsäure* auf, deren Salze aus concentrirten alkoholischen Lösungen auskrystallisiren. Die Säure lactonisirt sich leicht: versetzt man ihre Salze mit Mineralsäuren, so fällt das Ditolylphtalid aus; dasselbe erfolgt beim Kochen der Salze mit Wasser. Dieses allen Carbinolorthocarbonsäuren gemeinsame Verhalten eignet sich besonders zur Darstellung reiner Phtalide. — Durch Reduction der Carbonsäure in siedender alkalischer Lösung mit Zinkstaub entsteht *Ditolylphenylmethan-o-carbonsäure*:



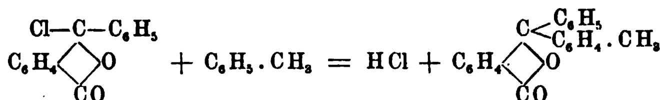
Das Ende der Reduction wird dadurch angezeigt, dafs eine abfiltrirte Probe in der Wärme mit verdünnten Mineralsäuren eine in Soda lösliche Fällung ergiebt. Dieselbe Säure entsteht auch, jedoch in schlechter Ausbeute, durch Addition von Toluol an Monotolylphtalid. Weifse Krystalle, Schmelzp. 172. In den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich. Auch die Alkalisalze dieser Säure sind durch Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ausgezeichnet. Besonders auffallend ist das Verhalten anderer als amorphe Niederschläge entstehender Salze, sie werden in ätherischer Lösung krystallinisch und nunmehr in diesem Lösungsmittel unlöslich. *Baryumsalz*, $(C_{22}H_{19}O_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, Nadeln. Unter vermindertem Druck trockendestillirt, ergiebt dieses Salz das bei 52° schmelzende Ditolylphenylmethan von Thörner und Zincke. Durch Phosphorpentachlorid wird die Ditolylphenylmethancarbonsäure in entsprechendes Chlorid, gleich aber weiter in Tolylmethylanthranol übergeführt, völlig analog der von Baeyer[1]) am Triphenylmethanorthocarbonsäurechlorid beobachteten Reaction. Derselbe Körper entsteht beim Auflösen der Carbonsäure in vier Theilen gut gekühlter Schwefelsäure; nach Eingiefsen der Reactionsmasse ins Wasser scheidet sich das *Tolylmethylanthranol* I als gelber, beim Versuch des Umkrystallisirens, aus Aether (Blättchen) sich leicht oxydirender Körper. Von seiner Analyse wurde abgesehen und das Material in Eisessiglösung mit Kaliumbichromat zu entsprechendem *Tolylmethyloxanthranol* oxydirt, dem wahrscheinlich die Structurformel II zukommt:

---

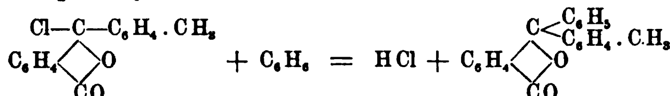
[1]) Ann. Chem. 202, 52.



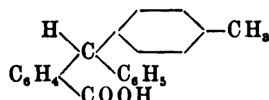
Nadeln, Schmelzp. 206°. Löslich in den meisten organischen Solventien. Ausbeute ca. 40 Proc. der Theorie; noch geringer war der Ertrag der Reaction von Phosphorpentachlorid auf Ditolylphtalid. — Das von Pechmann[1]) beschriebene *Phenyltolylphtalid* erhielt der Verfasser auf zwei sich gegenseitig ergänzenden Wegen, nämlich aus Benzoylbenzoësäurechlorid und Toluol:



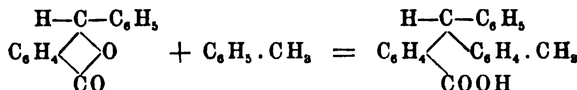
und aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid und Benzol:



in beiden Fällen bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid nach dem für Ditolylphtalid angegebenen Verfahren. Durch Verseifen und Reduciren des Phenyltolylphtalids entsteht *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure*:



Schmelzp. 172°. Sie wurde auch aus 1 Thl. Phenylphtalid, 4 Thln. Toluol und 0,6 Thln. Aluminiumchlorid:

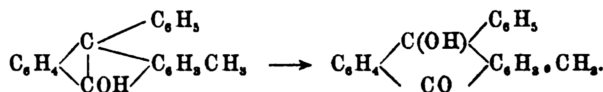


bei ca. 60° erhalten. Durch Destillation mit Baryt im Vacuum erzeugt sie p-Tolyldiphenylmethan, Schmelzp. 72°, von Hemilian[2]). Eine von Gresly[3]) als p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure, Schmelzp. 154°, beschriebene Substanz erkannte der Verfasser als identisch mit der Triphenylmethan-o-carbonsäure, Schmelzp. 160°; sie wurde zum Triphenylmethan, Schmelzp. 94°, abgebaut. *Baryum-*

[1]) JB. f. 1881, S. 902. — [2]) Ber. 7, 1209. — [3]) JB. f. 1886, S. 1533.

841

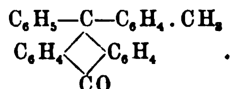
salz der p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure, $C_{42}H_{34}O_4Ba + 3^1/_2$ (bis 4) H_2O. Nadeln. Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet die p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure innere Condensation zu leicht veränderlichem, gelbem *Phenylmethylanthranol*, welches mit Bichromat oxydirt *Phenylmethyloxanthranol* ergab:



Nadeln, Schmelzp. 216°. In organischen Solventien, in der Wärme leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure violettrothe Lösung.

v. N.

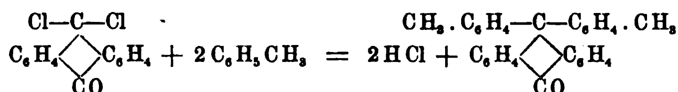
A. Guyot. Synthèses au moyen du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°. (II.) Deuxième partie: Homologues supérieurs de la diphénylanthrone[1]). — Condensirt man das Phenyloxanthranol mit Toluol vermittelst Schwefelsäure, oder das Chlorid des Phenyloxanthranols mit Toluol durch Aluminiumchlorid, so entsteht in beiden Fällen das *Phenyltolylanthron*:



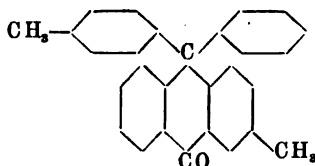
Zur Ausführung der ersten Reaction läfst man auf ein Gemisch von 1 Thl. Phenyloxanthranol und 5 Thln. trockenen Toluols 4 Thle. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte so lange einwirken, bis die anfangs rothviolette Farbe der Lösung in hellbraun übergegangen ist. Nach Eingiefsen der Reactionsmasse ins Wasser und Auswaschen der Toluollösung behufs Entfernung farbiger Nebenproducte mittelst Natronlauge wurde die Lösung getrocknet und durch Einengen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt Phenyltolylanthron. Denselben Körper erhält man nach ganz analoger Behandlung des Reactionsproductes von 1 Thl. Phenyloxanthranolchlorid, 4 bis 5 Thln. Toluol und 0,6 Thln. Aluminiumchlorid, welches in kleinen Portionen in die auf 60° erhitzte Flüssigkeit eingetragen wurde. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. vom angewandten Anthranolchlorid. Das Phenyltolylanthron bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 209°. Löslich in heifsem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol, wenig löslich in Aether, Alkohol und Petroläther. Es sublimirt und destillirt ohne Zersetzung. — Durch Einwirkung von Alu-

1) Bull. soc. chim. [3] 17, 982—990.

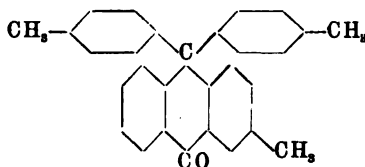
miniumchlorid auf eine 20 proc. Lösung von Anthrachinonchlorid in Toluol entsteht:



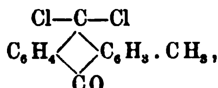
in der Wärme das *Ditolylanthron.* Es krystallisirt aus Nitrobenzol nach Minguin's Messungen in grofsen, klinorhombischen Prismen, $b:h = 1:1{,}064$; Schmelzp. 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Chloroform. Mit dieser Verbindung und mit Dibenzylanthron von Hallgarten ist isomer das *Phenyltolyl-3-methylanthron*:



welches durch Condensation von Phenylmethyloxanthranol mit Toluol mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Farblose Kryställchen, Schmelzp. 176°. Sublimirbar; in Solventien leichter löslich als seine Isomere. — Laut Angaben des vorhergehenden Referates entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Ditolylphtalids das *Ditolyl-3-methylanthron*:



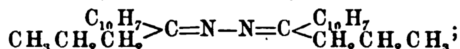
Der Körper kann auch durch Condensation von 1 Thl. Phtalylchlorid mit 5 Thln. Toluol und Aluminiumchlorid bei 60° dargestellt werden. Krystallisirt aus Toluol-Alkohol in kleinen, glänzenden Kryställchen, Schmelzp. 217°. Fast unlöslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Nitrobenzol. Schwer sublimirbar. Zufälliger Weise wurde der Körper in 5 proc. Ausbeute bei der Darstellung des Ditolylphtalids aus p-Toluyl-o-benzoësäurechlorid erhalten: durch Versehen gelangte überschüssiges Phosphorpentachlorid zur Darstellung des Chlorids, wodurch dasselbe wahrscheinlich in Dichlor-3-methylanthron:



übergeführt wurde; dieses erzeugte mit Toluol Ditolyl-3-methylanthron. Bemerkenswerth ist die Beobachtung des Verfassers, dafs im Allgemeinen die Condensationen des Phenyloxanthranols und seiner Homologen mit Toluol leichter erfolgen, als mit Benzol. *v. N*

E. Erlenmeyer jun.[1]) wies in einer Notiz über *die Spaltung des Isohydrobenzoins in optisch active Componenten* darauf hin, dafs die Trennung des Isohydrobenzoins in Rechts- und Linkskrystalle ohne Mühe gelingt, wenn man dasselbe aus Aether krystallisirt. Die enantiomorphen Krystalle scheiden sich dabei meist getrennt ab und lassen sich centimetergrofs erhalten, so dafs ihre Auslese keine Schwierigkeiten bereitet. Die ausgelesenen Krystalle zeigten in alkoholischer Lösung die erwartete Rechts- und Linksdrehung. Für die Links-Modification wurde $\alpha_D = 7^0 18$ gefunden. Die Rechts-Modification drehte noch etwas schwächer. Auch die Linksdrehung dürfte vielleicht noch erhöht werden können. Das Isohydrobenzoin stellt somit den Traubensäuretypus dar, während das Hydrobenzoin der Mesoweinsäure entspricht. *Wt.*

M. L. Rousset. Sur les acétones dérivées du naphtalène[2]). — Die Ketone, über die bereits früher (JB. f. 1896, S. 1414) berichtet ist, sind vom Verfasser in reinem Zustande hergestellt worden; die früher gemachten Angaben bedürfen einiger Berichtigung. β-Methylnaphtylketon hat den Schmelzp. 53°, wie ihn bereits Hollemann (Rec. trav. chim. **10**, 211) angegeben hat. β-Aethylnaphtylketon, Schmelzp. 60°. β-Propylnaphtylketon wird aus Ligroin in abgeplatteten Prismen erhalten; Schmelzp. 52°. β-Propylnaphtylketonhydrazon hat folgende Constitution:



goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 130°. β-Isobutylnaphtylketon ist früher vom Verfasser als ein Oel beschrieben, das bei 9 mm Druck bei 182 bis 184° siedet. Dasselbe wurde jetzt aus Ligroin in durchsichtigen Blättchen erhalten, die bei 36° schmelzen. *Bru.*

A. Béhal. Ueber eine Serie neuer cyklischer Ketone[3]). — Verfasser hat aus den schweren Oelen, die bei der Destillation des Holztheers entstehen, die neuen Verbindungen isolirt. Das

[1]) Ber. **30**, 1531. — [2]) Bull. soc. chim. **17**, 313. — [3]) Compt. rend. **125**, 1036.

Verfahren zur Abscheidung dieser Verbindung beruht darauf, dafs diese Ketone in wässeriger Salzsäure löslich sind. *Darstellung.* Man extrahirt zunächst die sauren und phenolartigen Bestandtheile der schweren Oele mit Alkalilauge. Nach dem Waschen der ungelösten Antheile mit wenig Wasser behandelt man dieselben mit dem fünften Theile des Volumens Salzsäure und hierauf mit immer kleiner werdenden Mengen dieser Säure, bis aus derselben nach dem Decantiren und Verdünnen durch Neutralisiren mit Soda keine öligen Bestandtheile mehr abgeschieden werden. Die sauren, klaren Lösungen werden vereinigt, mit dem vierfachen Volumen Wasser vermischt und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat werden die öligen Bestandtheile von den wässerigen getrennt, und letztere von Neuem destillirt. Dabei werden wieder ölige Destillate erhalten, die wenig löslich in Wasser sind und die mit den ersten Destillaten vereinigt werden. Die so erhaltenen Producte bilden eine leicht gelblich gefärbte, nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit und destilliren bei 180 bis 205°. *Trennung der Ketone.* Diese Ketone lösen sich nicht alle gleich leicht in Salzsäure von verschiedener Concentration. Verfasser benutzt diese Eigenschaften, um die verschiedenen Producte, aus der die Mischung der oben erwähnten Destillate besteht, zu trennen. Es wurde angewendet gewöhnliche Salzsäure und mit 1 oder 2 Vol. Wasser verdünnte. Das Gemenge der Ketone wurde mit diesen Säurelösungen extrahirt, und zwar mit der verdünnteren zuerst. Die verschiedenen sauren Lösungen wurden der Destillation unterworfen. Die aus einer solchen Fraction erhaltenen öligen Destillate wurden mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, hierauf decantirt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann bei gewöhnlichem Druck von 2 zu 2° rectificirt. Mit einem Gemisch von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Wasser extrahirt man den gröfsten Theil, derselbe siedet bei 190 bis 192° und stellt eine Mischung von Ketonen dar, die in Form der Benzoyläther der Oxime getrennt werden können. Zu diesem Zweck wurden die Ketone in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Zinkoxyd in die Oxime verwandelt. Aus letzteren wurden durch Behandlung mit Benzoylchlorid in kalter, wässeriger Sodalösung die Benzoyläther erhalten, die sich entweder in festem oder teigförmigem Zustande abscheiden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Aus der erwähnten Fraction (190 bis 192°) wurden *zwei Benzoylderivate* isolirt: das *eine* ist in kaltem Benzol löslich, in Alkohol und Aether, selbst in der Wärme, wenig löslich, Schmelzp.

167°; das *andere* ist bedeutend leichter löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln und in Folge dessen viel schwerer rein darzustellen, Schmelzp. 128 bis 129°. *Darstellung der reinen Oxime.* Diese Benzoylderivate regeneriren sehr leicht die Oxime, wenn sie in der Kälte oder bei gelinder Wärme in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschufs von Soda behandelt werden. Auf Zusatz von Wasser und einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumcarbonat fallen die Oxime aus, die zur Reinigung umkrystallisirt werden. Das Oxim, welches dem bei 167° schmelzenden Benzoyläther entspricht, schmilzt bei 121,5°, das andere Oxim schmilzt bei 102,2°. *Regeneration der Ketone.* Die Oxime unterwirft man mit 20proc. Salzsäure der Destillation. Das bei 121,5° schmelzende Oxim liefert ein bei 192° siedendes, nach Cumarin, Pfefferminz und bitteren Mandeln riechendes Keton, Schmelzp. 12°, Dichte bei 0° = 0,9866. Es löst sich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, und besitzt einen intensiven Geschmack nach Kirschwasser. Das bei 102° schmelzende Oxim giebt ein bei 190° siedendes Keton, dessen Geruch dem des vorerwähnten ähnlich ist. Es ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln löslich und erstarrt nicht beim Abkühlen, $D = 0,9539$ bei 0°. *Kb.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzoyltriaceton- und Benzoylbenzaldiacetonalkamin bezw. deren Salze. D. R.-P. Nr. 90069 [1]). — Man erhitzt Triaceton- und Benzaldiacetonalkamin bezw. deren Salze mit Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Hierbei findet in jenen Substanzen ein Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Benzoylgruppe statt. Das *Benzoyltriacetonalkamin* schmilzt bei 97°, das *Benzoylbenzaldiacetonalkamin* bei 94°. Beide Substanzen verbinden sich mit anorganischen und organischen Salzen zu neutral reagirenden Salzen. Die neuen Verbindungen besitzen local anästhesirende, überhaupt alkaloidartige Eigenschaften. *Kb.*

Hermann Weil. Beiträge zur Kenntnifs der Mesitylendiketone [2]). — Mit Hülfe von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid lassen sich leicht zwei Acetylreste in die Kohlenwasserstoffe von der Constitution des Mesitylens einführen [3]). Verfasser hat festgestellt, dafs mit Hülfe der Säurechloride der Homologen der Essigsäure sich aus dem Mesitylen ähnliche Diketone darstellen lassen. *Dipropionylmesitylen*, farblose Krystalle, Schmelzp. 101 bis 102°, Siedep. 327°. *Di-*

---

1) Chem. Ind. 20, 127. — 2) Ber. 30, 1285. — 3) Ber. 29, 1413, 2564.

n-butyrylmesitylen, fast farblose Krystalle, Schmelzp. 36°. *Di-i-butyrylmesitylen*, gelbes Oel, Siedep. 331 bis 332°. *Divalerylmesitylen*, farblose Krystalle, Schmelzp. 55°. *Diönanthylmesitylen*, gelbes Oel, Siedep. 255° im Vacuum bei 18 bis 20 mm. Gemischte Ketone des Mesitylens konnten nicht erhalten werden, da sowohl Propionylchlorid aus dem Monoacetylmesitylen, als das Acetylchlorid aus dem Monopropionylmesitylen den Säurerest verdrängt und Dipropionyl- bezw. Diacetylmesitylen bildet. *Kb.*

St. v. Kostanecki[1]) stellte das *3'-4'-Dioxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OH)_2$, dar durch Erhitzen molekularer Gewichtsmengen von Protokatechualdehyd und Indandion auf 110 bis 120°. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bräunlichgelb gefärbten, unter Zersetzung bei 257° schmelzenden Nadeln, sublimirt unzersetzt in gelben Nadeln, löst sich in Alkalien mit röthlich violetter, nach längerem Stehen bräunlichgelb werdender Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe und giebt auf Thonerdebeize eine gelbstichige Rothfärbung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird es in das gelblich gefärbte, bei 186° schmelzende Prismen bildende *Diacetyl-3'-4'-dioxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OCOCH_3)_2$, übergeführt. In analoger Weise wie das 3'-4'-Dioxybenzalindandion wird durch Paarung von Piperonal mit Indandion der *3'-4'-Dioxybenzalindandionmethylenäther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right)$, gewonnen und aus Pyridin krystallisirt in prachtvollen, intensiv gelb gefärbten, bei 209° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe sich lösenden Nadeln erhalten. Der durch Condensation von Vanillin mit Indandion dargestellte *3'-4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OH)(OCH_3)$, krystallisirt aus Pyridin-Alkohol oder Eisessig in intensiv gelb gefärbten, langen, bei 212° schmelzenden, in Alkalien mit gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe sich lösenden Nadeln. Der aus demselben gewonnene *Acetyl-3'-4'-dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$, wird aus Eisessig-Alkohol krystallisirt in gelben, rosettenförmig gruppirten, bei 184 bis 185° schmelzenden Nadeln erhalten. — Hieran anschliefsend stellten St. v. Kostanecki und L. Łączkowski[2]) *Monooxybenzalindandione* dar durch Einwirkung der isomeren Oxybenzaldehyde auf das

[1]) Ber. 30, 1183. — [2]) Daselbst, S. 2138.

Indandion. So erhielten sie das *2'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[2]}{OH})$, durch Erwärmen molekularer Mengen Salicylaldehyd und Indandion auf 100° und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Eisessig in rosettenförmig gruppirten, bei 196° unter Gasentwickelung sich zersetzenden, orangerothen Prismen mit violettem Flächenschimmer, welche sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben. In Alkalien löst sich der Körper mit fuchsinrother, aber wenig beständiger Farbe, welche schon nach kurzem Stehen in röthlichgelb umschlägt. Beim Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man das *Acetyl-2'-oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[2]}{OCOCH_3})$, in rosettenförmig gruppirten, gelben, bei 124 bis 125° schmelzenden Nadeln. Das durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Indandion dargestellte *2'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[2]}{OC_2H_5})$, krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, beim längeren Stehen sich anscheinend in kleine gelbe Rhomboëder umwandelnden, bei 135° schmelzenden Nadeln, welche sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Das durch Erhitzen molekularer Mengen m-Oxybenzaldehyd und Indandion gewonnene *3'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[3]}{OH})$, bildet gelbe, bei 222° schmelzende, mit concentrirter Schwefelsäure sich roth färbende Blättchen, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Das *Acetyl-3'-oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[3]}{OCOCH_3})$, krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in schwach gelblich gefärbten, bei 140° schmelzenden Nadeln. Das durch Condensation von m-Aethoxybenzaldehyd mit Indandion dargestellte *3'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[3]}{OC_2H_5})$, fällt aus der alkoholischen Lösung in schwach gelben, bei 131 bis 132° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure sich mit gelber Farbe lösenden Täfelchen aus. Das *4'-Oxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C{=}CH\underset{[1]}{C_6H_4}(\underset{[4]}{OH})$, wird in gleicher Weise wie das 3'-Oxybenzalindandion erhalten und bildet, aus Pyridin-Alkohol oder aus Phenol-Alkohol krystallisirt, gelbe Nädelchen, aus Eisessig krystallisirt schöne, orangegelbe, glänzende Nadeln, welche bei 239° schmelzen und sich mit Alkalien orange, mit concentrirter Schwefelsäure gelblichroth färben. Das

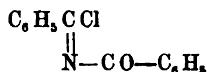
Acetyl-4'-oxybenzalindandion, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CHC_6H_4$[1] $(OCOCH_3)$[4], krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in voluminösen, feinen, rosettenförmig gruppirten, schwach gelb gefärbten, bei 162° schmelzenden Nädelchen. Das *4'-Aethoxybenzalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CHC_6H_4$[1]$(OC_2H_5)$[4], wird in voluminösen, verfilzten, gelben, bei 139° schmelzenden, sich mit gelblichrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösenden Nadeln erhalten. Das durch Erhitzen von Furol mit Indandion auf 100 bis 105° gewonnene *Furalindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-C_4H_3O$, fällt aus pyridin-alkoholischer Lösung in grünlich gefärbten, gänzenden, bei 203° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe lösenden Nadeln aus. Das durch zehn Minuten langes Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Indandion entstehende *Cinnamylidenindandion*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=CH-CH=CH-C_6H_5$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, orange gefärbte, lange, bei 150 bis 151° schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe lösende Nadeln. Alle hier beschriebenen Condensationen verlaufen glatt und geben gute Ausbeute, wenn man für innige Mischung der Componenten sorgt. Unterläſst man das aber, so tritt als Nebenproduct ein gelber, in Alkali unlöslicher und erst über 360° schmelzender Körper auf, welcher sich auch neben dem von W. Wislicenus und Koetzle[1]) beschriebenen, in Alkali mit violettrother Farbe löslichen Anhydrodiindandion, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C=C(-CO-, -CH_2-)CO$, beim 12- bis 24stündigen Erhitzen des Indandions auf 120 bis 125° bildet und sich als identisch mit dem von Liebermann und Bergami[2]) beschriebenen *Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon)*, $[C_6H_4(-CO-C, -C)]_3$, erwies und auch schon von Wislicenus und Reitzenstein[3]) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Anhydrodiindandion erhalten worden ist. Dieses *Tribenzoylenbenzol* wird zuerst aus Benzol in roth gefärbten Nadeln, nach dem Umkrystallisiren aber aus Pyridin oder Phenolalkohol in langen, dünnen, glänzenden, gelben, erst über 360° schmelzenden und sich mit concentrirter Schwefelsäure orange färbenden Nadeln erhalten. *Wt.*

E. Beckmann[4]) berichtete im Verfolg seiner Untersuchungen[5]) über die Umlagerung der Oximidoverbindungen ge-

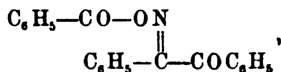
---

[1]) JB. f. 1889, S. 1561 ff. — [2]) JB. f. 1890, S. 797 f.; f. 1878, S. 322. — [3]) JB. f. 1893, S. 1474. — [4]) Ann. Chem. 296, 279. — [5]) JB. f. 1889, S. 1146 ff.; f. 1893, S. 1432.

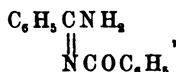
meinsam mit K. Sandel über die *Umlagerung von α-Benzilmonoxim.* Sie fanden, dafs das α-Benzilmonoxim bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei niederer Temperatur als erstes Umlagerungsproduct bei 84° schmelzendes *Benzoylbenzimidchlorid* von der sterischen Formel:



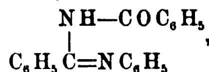
liefert, welches grofse Neigung besitzt, in Benzonitril und Benzoylchlorid zu zerfallen, bei Berührung mit Wasser aber das Chloratom gegen Hydroxyl auszutauschen und in Dibenzamid überzugehen. Verläuft die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das α-Benzilmonoxim bei höherer Temperatur, so entsteht wesentlich Dibenzamid. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzoylbenzimidchlorids entsteht in geringer Menge *benzoylirtes γ-Benzilmonoxim*:



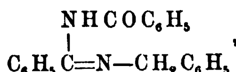
vom Schmelzp. 137°. Das Benzoylbenzimidchlorid geht beim Behandeln mit Hydroxylamin in *Dibenzenylazoxim* über. In Benzollösung mit trockenem Ammoniakgas behandelt, verwandelt es sich in das *Benzoylbenzamidin*:



vom Schmelzp. 98°, das ebenso wie das Chlorid beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat Dibenzenylazoxim und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70 bis 80° Dibenzamid liefert. Beim Behandeln des Benzoylbenzimidchlorids in alkoholischer Lösung mit Anilin entsteht die bei 143° schmelzende Anilinverbindung, das *Phenylbenzoylamidin*:



welches unter dem Einflufs von Salzsäure in Dibenzamid und Anilinchlorhydrat gespalten wird. Das beim Behandeln des Benzoylbenzimidchlorids in ätherischer Lösung mit Benzylamin sich bildende *Benzylbenzoylbenzamidin*:

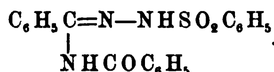


schmilzt bei 147°. Bei der Einwirkung von Diphenylamin und Dibenzylamin auf das Benzoylbenzimidchlorid wurden keine Ami-

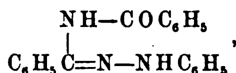
dine, sondern immer die Zersetzungsproducte des Chlorids (Benzonitril und Benzoësäure) erhalten. Beim Behandeln mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Thln.) unter Zusatz der berechneten Menge Natriumcarbonat giebt das Benzoylbenzimidchlorid (1 Thl.) in alkoholischer Lösung bei 189° schmelzendes *Hydrazinbenzoylbenzamidin*:



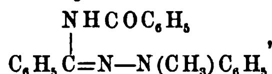
welches sich gegenüber den oben beschriebenen Amidinen durch aufserordentliche Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Verdünnte Salzsäure verändert es nicht, concentrirte löst es beim Kochen langsam auf, doch fällt beim Erkalten das Hydrazinbenzoylbenzamidin unverändert wieder aus. Auch aus der Lösung in Kalilauge fällt das Hydrazinbenzoylbenzamidin beim Ansäuern wieder unverändert aus. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol bleibt es unverändert und ist auch gegen Oxydationsmittel auffallend widerstandsfähig. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 220 bis 223°. Das *Phenylsulfonderivat* des Hydrazinbenzoylbenzamidins hat die Formel:



Das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Benzoylbenzimidchlorid unter Zusatz von Alkohol entstehende *Phenylhydrazinbenzoylbenzamidin*:



schmilzt bei 105°, verhält sich bezüglich seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel der Hydrazinverbindung ganz analog und bildet ein *Chlorhydrat* und eine *Phenylsulfonverbindung*. Das endlich durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf das Benzoylbenzimidchlorid entstehende *Methylphenylbenzoylbenzamidin*:



schmilzt bei 125°. Auffallender Weise ist die Widerstandsfähigkeit dieses Körpers beim Behandeln mit Säuren und bei der Reduction, abweichend von dem entsprechenden des Hydrazins und des Phenylhydrazins, nicht sehr grofs. Kochen mit Salzsäure spaltet den Körper in Ammoniak, Benzoësäure und Methylanilin,

und in gleicher Weise wird er durch concentrirte Säure, sowie auch durch Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zersetzt. Gegen Kalilauge ist die Methylphenylhydrazinverbindung, wie übrigens auch das Anilinderivat, beständig, sie löst sich darin etwas beim Erwärmen und kann aus der Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden werden. Alle hier beschriebenen Aminderivate des Benzoylbenzimidchlorids können auch aus dessen Ammoniakderivat, welches mit dem Benzoylbenzamidin identisch ist, unter Ersatz von Ammoniak durch Amidin erhalten werden. Die Anilin- und die Methylphenylhydrazinverbindung entstehen beim Erhitzen des Benzoylbenzamidins mit Anilin bezw. Methylphenylhydrazin im Anilinbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die Benzylaminverbindung wird durch Erhitzen des Benzoylbenzamidins mit Benzylaminchlorhydrat und etwas Wasser im geschlossenen Rohre auf 120° erhalten. Die Hydrazinverbindung erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylamidin (1 Thl.) mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Thln.) und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf 120 bis 130°. Die Phenylhydrazinverbindung endlich entsteht schon beim Kochen von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Benzoylbenzamidin in 50 proc. Alkohol. *Wt.*

Fr. R. Japp und G. Druce Lander[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Anhydracetonbenzil und seine Homologen.* Die Darstellung des schon von Japp und Miller[2]) beschriebenen *Anhydracetonbenzils*, $C_{17}H_{14}O_2$, geschah in der Weise, dafs 200 g fein gepulvertes Benzil unter Umschütteln in 125 g reinem Aceton unter Zusatz von 2 ccm 33 proc. Kalilauge gelöst, die Lösung unter Zusatz von 50 g dieser Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das Anhydracetonbenzil durch Zusatz von heifsem Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. Durch vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (30 g) und geschmolzenem Natriumacetat (5 g) wird das Anhydracetonbenzil (10 g) in die schon von Japp und Burton[3]) beschriebene *Verbindung* $C_{34}H_{24}O_2$ übergeführt, welche unter Gasentwickelung bei 195 bis 200° schmilzt und beim Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung in die *Verbindung* $C_{33}H_{24}O$ übergeht, die nicht, wie Japp und Burton (l. c.) angeben, bei 162 bis 163°, sondern erst bei 175° schmilzt und sich aus der alkoholischen Lösung in glänzenden Krystallen abscheidet. Durch

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 123. — [2]) JB. f. 1885, S. 1649 ff. — [3]) JB. f. 1887, S. 1449 ff.

vierstündiges Kochen mit Eisessig (160 g), amorphem Phosphor (9 g) und rauchender Jodwasserstoffsäure (4 bis 5 ccm) vom spec. Gew. 1,96 am Rückflufskühler wird das Anhydracetonbenzil (40 g) in das ebenfalls schon von Japp und Burton (l. c.) beschriebene *Diphenylcyklopentenon*, $(C_6H_5-C-CH_2-, C_6H_5-C-CH_2-)CO$, umgewandelt, welches unter 18 bis 20 mm Druck bei 250 bis 260° überdestillirt und aus Alkohol in hellgelben, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das auch schon von Japp und Burton (l. c.) beschriebene *Diphenylcyklopentan* vom Schmelzp. 47°, $(C_6H_5-C-CH_2, C_6H_5-C-CH_2-)CH_2$, wurde durch fünfstündiges Kochen von Anhydracetonbenzil (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (150 g) vom spec. Gew. 1,7 und amorphem Phosphor (20 g) am Rückflufskühler erhalten und das so gewonnene Product durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Bei der Oxydation von Diphenylcyklopentenon mit Natriumhypobromit entsteht *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, $C_{16}H_{10}O_3$, in dicken, gelben, bei 156 bis 157° schmelzenden Nadeln mit schwach grünlicher Fluorescenz. Bei der Oxydation von Anhydracetonbenzil mit Natriumhypobromit erhält man die schon von Japp und Davidson[1]) beschriebene *Desylenessigsäure*, welche aus Benzol krystallisirt bei 168°, nach dem Umkrystallisiren bei 142° und nach dem Wiederfestwerden jetzt wieder bei 168° schmilzt, eine Erscheinung, welche auf Dimorphismus zurückzuführen ist, da die niedriger schmelzende Form kein Krystallbenzol enthält. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Kälte wird das Anhydracetonbenzil in *Diphenyldihydroxylglutarsäure*, $[C_6H_5-C(OH)-CH_2COOH][C_6H_5-C(OH)-COOH]$, umgewandelt, welche nadelförmige, Krystallbenzol enthaltende, rosettenförmig gruppirte, unter Gasentwickelung bei 120° schmelzende Krystalle bildet. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{14}O_6Ag_2$, ist ein weifser Niederschlag. Wird die Oxydation des Anhydracetonbenzils mit Chromsäure in der Wärme statt in der Kälte vorgenommen, oder auch in der Kälte längere Zeit (14 Tage statt 5 Tage) einwirken gelassen, entsteht die *Isocinnamenylmandelsäure*, $(C_6H_5-C=CH_2)[C_6H_5-C(OH)-COOH]$, welche sich auch aus der Diphenyldihydroxylglutarsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser bildet, wenn diese einige Zeit auf 100° erhitzt wird. Diese Isocinnamenylmandel-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 138.

säure, welche in Nadeln vom Schmelzp. 160° krystallisirt, ist identisch mit der von Japp und Miller[1]) durch Oxydation von Anhydracetonbenzil gewonnenen und als Desylessigsäure beschriebenen Säure. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschuſs verwandelt sich die Diphenyldihydroxyglutarsäure in die in den charakteristischen, glänzenden, bei 161° schmelzenden Octaëdern krystallisirende *Desylessigsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$, und in das von Klingemann[2]) beschriebene, bei 150° schmelzende Nadeln bildende *Diphenylcrotolacton*. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure geht die Diphenyldihydroxyglutarsäure ebenfalls in Desylessigsäure über. Die Isocinnamenylmandelsäure wird durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschuſs in *Isophenetylmandelsäure*, $(C_6H_5-CH-CH_3)[C_6H_5-C(OH)-COOH]$, übergeführt, welche aus Benzol in kleinen, länglichen, rosettenförmig vereinigten, bei 134 bis 136° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Die Umwandlung dieser Isophenetylmandelsäure in α-β-Diphenylbuttersäure gelang nicht. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert die Isocinnamenylmandelsäure ein in Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146° krystallisirendes *Monoacetylderivat*, $C_{16}H_{13}O_3(C_2H_3O)$, und beim längeren Erhitzen auf 160° verwandelt sie sich unter Wasserabspaltung in eine *Verbindung* $C_{16}H_{12}O_2$, welche aus Alkohol in gelben, bei 118 bis 120° schmelzenden, in wässerigen Alkalien unlöslichen, dagegen in alkoholischem Alkali löslichen Nadeln krystallisirt. Schlieſslich stellten die Verfasser noch die Eigenschaften der Isocinnamenylmandelsäure und Desylessigsäure tabellarisch zusammen (s. nebenstehend).

Im Weiteren berichteten die Verfasser[3]) über die *Condensation von Benzil mit Acetondicarboxylsäure.* Sie erhielten durch Erhitzen von feingepulvertem Benzil (21 g) mit Acetondicarboxylsäure (15 g) in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer Lösung von Aetzkali (17 g) in Wasser (20 ccm) und Alkohol (100 ccm) die *Anhydracetonbenzilcarboxylsäure*, $C_{18}H_{14}O_4 . H_2O$, deren *Silbersalz*, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, einen weiſsen Niederschlag darstellt. Die *Anhydroacetonbenzilcarboxylsäure* krystallisirt in zwei Formen, einmal in kleinen, dicklichen, länglichen, oft zu Rosetten vereinigten, wasserfreien, bei 167 bis 168° schmelzenden Tafeln, oder in dünnen, sehr glänzenden Tafeln, oder platten Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, auf dem Wasserbade schmelzen, dann zu

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1649 ff. — [2]) JB. f. 1892, S. 199. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 139.

Isocinnamenylmandelsäure: $C_6H_5—C=CH_2$ $\vert$ $C_6H_5—C(OH)—COOH$	Desylessigsäure: $C_6H_5—CH—CH_2—COOH$ $\vert$ $C_6H_5—CO$
1. Krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 161°.	1. Krystallisirt aus Benzol in glänzenden Octaëdern vom Schmelzp. 162°.
2. Wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat sofort in der Kälte oxydirt.	2. Ist in alkalischer Lösung in der Kälte beständig gegen Kaliumpermanganat.
3. Wird durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung nicht reducirt.	3. Wird zu β-γ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure reducirt, welche das $C_6H_5—CH—CH_2$ Lacton $C_6H_5—CH—CO$ bildet. O
4. Wird beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Isophenetylmandelsäure reducirt.	4. Wird erst beim längeren Kochen zu β-γ-Diphenylbuttersäure reducirt.
5. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.	5. Reagirt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.
6. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat.	6. Das Verhalten hierbei ist nicht untersucht.
7. Giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung die Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$ vom Schmelzp. 118 bis 120°.	7. Giebt das bei 151,5° schmelzende Diphenylcrotolacton von Klingemann.

Krystallen der ersteren Form wieder fest werden und jetzt auch bei 167 bis 168° schmelzen. Bei drei Minuten langem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im Ueberschufs giebt die Anhydracetonbenzilcarboxylsäure nach der Gleichung $C_{18}H_{14}O_4 + H_2 = C_{17}H_{14}O + CO_2 + H_2O$ das bei 110° schmelzende Diphenylcyklopentenon. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit liefert sie ein Gemisch von Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung eine in kleinen, unter Gasentwickelung bei 205 bis 207° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Säure* von der Formel $C_{18}H_{12}O_4$, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthält als die Anhydracetonbenzilcarboxylsäure. Beim Behandeln von Anhydracetonbenzilcarboxylsäure in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erhält man anfangs einen gelben Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dunkelrothen, gegen

200° sich zersetzenden Nadeln ausfällt. Die *Verbindung* hat die Formel $C_{48}H_{38}N_4O_5$ und entsteht aus 2 Mol. des anfangs gebildeten, gelben, normalen Hydrazons, $C_{24}H_{20}N_2O_3$, unter Austritt von 1 Mol. Wasser. — Hieran anschliefsend berichteten Fr. R. Japp und Th. Smith Murray[1]) noch über die *Condensation von Benzil mit Lävulinsäure.* Sie erhielten beim Erwärmen von Benzil (105 g) in alkoholischer Lösung (300 ccm) mit Lävulinsäure (58 g) und einer Lösung von Aetzkali (50 g) in Wasser (75 g) zwei isomere Anhydrobenzillävulinsäuren, von denen die α-Säure als solche, die β-Säure nur in Gestalt ihres Lactons gewonnen wurde. Letztere entsteht auch nur in sehr viel geringerer Menge als die α-Säure. Die durch Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung ausfallende *α-Anhydrobenzillävulinsäure* $C_{19}H_{16}O_4$, krystallisirt in farblosen, bei 178 bis 179° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Eisessig und Essigäther leicht, in Aether und Benzol schwer, in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine braune Färbung. Das *Natrium-*, *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich, Das *Baryumsalz*, $(C_{19}H_{15}O_4)_2Ba \cdot 5H_2O$, enthält 5 Mol. Krystallwasser. Das beim Behandeln des Reactionsproductes mit Sodalösung als unlöslicher Niederschlag zurückbleibende *β-Anhydrobenzillävulolacton*, $C_{19}H_{14}O_3$, krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, farblosen, platten Prismen mit abgeschrägten Ecken, schmilzt bei 151 bis 152°, löst sich ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether, nicht in Petroläther und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung. Das aus dem Lacton gewonnene *Silbersalz der β-Anhydrobenzillävulinsäure*, $C_{19}H_{15}O_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag. Das Natriumsalz der β-Anhydrobenzillävulinsäure wird in alkalischer Lösung in der Kälte sofort, das Natriumsalz der α-Anhydrobenzillävulinsäure dagegen nur langsam durch Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Behandeln von α-Anhydrobenzillävulinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge erhält man nach der Gleichung: $C_{19}H_{16}O_4 + NH_2OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_3(NOH) + H_2O$ ein *Oxim* von der Formel $C_{19}H_{18}O_3(NOH)$, welches in weifsen, in kaltem Wasser schwer löslichen, unter Zersetzung bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz des Oxims*, $C_{19}H_{18}NO_4Ag$, ist ein weifser Niederschlag. Die Einwirkung von

[1]) Chem. Soc. J. 71, 144.

Hydroxylamin auf die β-Anhydrobenzillävulinsäure wurde aus Mangel an Material nicht studirt. Bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2,0 geben die α- und die β-Anhydrobenzillävulinsäure beide ein und dieselbe *Diphenylcyklopentenonäthylsäure*, $C_{19}H_{16}O_3$, welche zu Rosetten vereinigte Prismen bildet, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Petroläther löst, bei 126 bis 127° schmilzt und beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge ein in kleinen, weifsen, bei 183 bis 184° schmelzenden Krystallwärzchen sich abscheidendes *Oxim*, $C_{19}H_{16}O_2$ (NOH), liefert. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit liefert die Diphenylcyklopentenonäthylsäure ein Gemisch von Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure. Beim sechsstündigen Kochen endlich von α-Anhydrobenzillävulinsäure (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (150 g) vom spec. Gew. 1,75 und amorphem Phosphor (20 g) wurde *Methyldiphenylcyklopentan*, $C_{18}H_{20}$, in feinen, weifsen, zu Rosetten vereinigten, bei 62 bis 63° schmelzenden, in Petroläther ziemlich, in Benzol und Essigäther sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol weniger leicht löslichen Nadeln erhalten. *Wt.*

Francis Robert Japp. Vermeintliche Condensation von Benzil mit Aethylalkohol. Eine Berichtigung[1]). — Das vom Verfasser in Gemeinschaft mit Miss Owens[2]) beschriebene Condensationsproduct von Benzil mit Aethylalkohol ist in Wirklichkeit identisch mit Japp und Miller's Anhydracetondibenzil, $C_{31}H_{24}O_4$. Die Entstehung dieses Körpers ist dem Acetongehalte des verwendeten Spiritus, der mit rohem Holzgeist denaturirt war, zuzuschreiben. Die früher angegebene Formel $C_{30}H_{24}O_4$ ist unrichtig. Mit dieser Erkenntnifs ist auch die ausgesprochene Vermuthung hinfällig, dafs die betreffende Verbindung mit Limpricht und Schwanert's Aethyldibenzoin, $C_{30}H_{26}O_4$, identisch sei. *Hr.*

Chinone.

R. Gnehm. Die Anthracenfarbstoffe[3]). — Das vorliegende Buch ist eine Sonderausgabe des gleichnamigen Abschnittes aus dem Werk von Richard Meyer: *„Die neuere Entwickelung der Theerfarbenindustrie“*. In gedrängter, jedoch anregender Form werden die gewaltigen und schnellen Erfolge auf dem Gebiete

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 297. — [2]) JB. f. 1885, S. 1649. — [3]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1897, 114 S., gr. 8.

der Anthracenfarbenindustrie von ihren Anfängen bis in die Gegenwart geschildert. Auf eine kurze geschichtliche Darstellung folgt eine eingehende Beschreibung der technischen Gewinnung des Ausgangsmaterials, des Anthracens und der Anthracensulfosäuren, der Darstellung des Anthrachinons, des Alizarins und der übrigen Oxyanthrachinone. Von den zahlreichen Anthracenabkömmlingen haben alle Berücksichtigung gefunden, welche entweder selbst färbende Eigenschaften oder als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe technische Bedeutung besitzen; desgleichen werden die wichtigeren Handelserzeugnisse aufgeführt. In einem Anhange sind noch einige Farbstoffe, wie das *Naphtazarin*, *Galloflavin*, *Gallacetophenon (Alizaringelb)*, angefügt, welche zwar nicht vom Anthracen abstammen, deren färberische Eigenschaften sich indessen von einer ähnlichen Constitution wie beim Alizarin herleiten lassen. Zahlreiche Hinweise zeigen, in wie eingehendem Maſse nicht nur die wissenschaftliche, sondern auch die Patentliteratur berücksichtigt worden ist. Das Werk wird daher den Lehrern und Studirenden der Chemie sowohl, wie auch den in der Praxis stehenden Technikern willkommen sein. *Kp.*

S. Blumenfeld u. P. Friedlaender. Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone. II[1]). — Die Untersuchung der durch Vereinigung von Chinonen und Phenolen entstehenden Verbindungen hat ergeben, daſs dieselben als *Oxyäther* aufzufassen sind. *α-Naphtochinon.* 1. Condensation mit Pyrogallol: *Dioxynaphtyl-dioxyphenyläther*, $C_{10}H_5 . \underset{1}{OH} . \underset{4}{OH} . \underset{1}{O} . C_6H_3 . \underset{2}{OH} . \underset{3}{OH}$. Molekulare Mengen von α-Naphtochinon und Pyrogallol werden in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt. In der Kälte färbt sich die Lösung dunkelrothbraun und es scheiden sich bei genügender Concentration dunkle, krystallinische Flocken von wahrscheinlich einem chinhydronartigen Product ab. Bei gelindem Erwärmen tritt aber Entfärbung ein und nach dem Erkalten krystallisirt der Aether in grau gefärbten Nädelchen aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig 240 bis 245° unter Zersetzung. Er ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. Die Lösung in Natronlauge ist farblos, wird aber an der Luft sehr bald gelblichgrün und später schmutzigbraun. Das *Tetracetylderivat* bildet nach dem Krystallisiren aus Eisessig farblose Nädelchen vom Schmelzp. 165 bis 170°. Das *Benzoylderivat* bildet weiſse Nadeln und schmilzt

---

[1]) Ber. 30, 2563—2568. Vorläufige Mittheilung daselbst, S. 1464—1465.

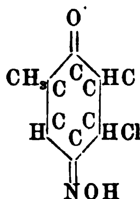
bei 203 bis 205°. Bei der Destillation des Aethers mit Zinkstaub entstehen kleine Mengen von β-Phenylnaphtalin. 2. Condensation mit α-Naphtol: *Dioxydinaphtyläther.* Diese wie auch die folgende Verbindung wurden nach der oben angegebenen Methode dargestellt. Der Aether schmilzt bei 240 bis 245° und krystallisirt in farblosen Nädelchen, die sich an der Luft leicht braun färben. Das *Diacetylderivat* ist bei 300° noch nicht geschmolzen. *β-Naphtochinon.* 1. Condensation mit Pyrogallol: *Dioxynaphtyl-dioxyphenyläther,* $C_{10}H_5(\underset{1}{O}H.\underset{2}{O}H).\underset{1}{O}.C_6H_3(\underset{2}{O}H.\underset{3}{O}H)$. Die Verbindung schmilzt bei 242 bis 245°. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft zunächst bläulich rosaroth, dann braun. Das Acetylderivat schmilzt bei 184 bis 188°. 2. Condensation mit α-Naphtol: *Dioxydinaphtyläther,* $C_{10}H_5\underset{1}{O}H.\underset{2}{O}H.O.C_{10}H_7$. Der Aether erleidet beim Erhitzen Zersetzung. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 220° unter Zersetzung. 3. Condensation mit Resorcin: *Dioxynaphtyl-oxyphenyläther,* $C_{10}H_5(\underset{1}{O}H.\underset{2}{O}H)\underset{1}{O}.C_6H_4\underset{3}{O}H$. Der Aether schmilzt bei 236 bis 240°. In concentrirter Natronlauge löst sich derselbe zunächst mit rosa Farbe, die aber sehr bald in eine blaugrüne übergeht. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 169 bis 170°. Benzochinon vereinigt sich ebenso leicht wie Naphtochinon mit Resorcin und α-Naphtol. Das Resorcinproduct, *Trioxydiphenyläther,* $C_6H_3OH.OH.O.C_6H_4OH$, ist sehr leicht löslich in Wasser und fällt erst auf Zusatz von Kochsalz aus. Das *Benzoylderivat* des Aethers krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 188 bis 191°. Das *Naphtolcondensationsproduct* ist schwer löslich und bildet weifse Flocken.

Kb.

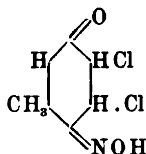
Riccardo Oliveri-Tortorici. Einwirkung des Chlors auf Chinone und Chinonoxime[1]). — Gewöhnliches Nitrosophenol wurde mit Chlor bei niedriger Temperatur behandelt und zwar in ätherischer, essigsaurer und Chloroformlösung. In ätherischer Lösung verharzte bei dieser Reaction das Product. In essigsaurer Lösung entstand eine leicht unter Entwickelung von Salzsäure zersetzbare Verbindung. In Chloroformlösung dagegen entstanden kleine, farblose Krystalle, Schmelzp. 160 bis 161°, die wahrscheinlich das gesuchte Additionsproduct darstellen. In essigsaurer Lösung wirkt Brom ein unter Bildung einer bei 70 bis 71° schmelzenden Verbindung, die wahrscheinlich das Bibromid des Isonitrosophenols ist. Verfasser theilt ferner die bei der Ein-

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 572.

wirkung von Chlor auf folgende Verbindungen: 1. Nitroso-o-cresol, 2. Nitroso-m-cresol, 3. Nitrosothymol, 4. Nitrosocarvacrol, 5. Thymochinon, 6. Ortho-, 7. Meta-, 8. Paradichlorchinon, erhaltenen Resultate mit. *Bichlorid* des *β-Toluchinonoxims* aus Nitroso-o-cresol und Chlor. 5 g des bei 134 bis 136° unter Zersetzung schmelzenden Nitrosocresols wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und in die Lösung trockenes Chlor unter Kühlung (Kältemischung) und Umrühren etwa eine Stunde eingeleitet. Wenn das Halogen nicht mehr absorbirt wird, dampft man ab, spült die mit Harz gemengte rothe Krstallmasse mit Chloroform ab und krystallisirt schliefslich aus Chloroform um. Die Verbindung bildet farblose Prismen, die bei 153 bis 154° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Verfasser giebt der Verbindung folgende Formel:



Durch wässerigen Alkohol wird die Substanz zersetzt unter Entwickelung von Salzsäure und unter Bildung eines Monochlornitroso-o-cresols. Von den beiden möglichen Derivaten glaubt Verfasser nur eine erhalten zu haben. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 158 bis 159° schmelzen und diesen Schmelzpunkt auch nach öfterem Umkrystallisiren nicht ändern. *Bichlorid* des *α-Toluchinonoxims* aus Nitroso-m-cresol und Chlor. Das bei 145 bis 147° schmelzende Oxim liefert bei der Behandlung mit Chlor eine Verbindung, die in kleinen Prismen krystallisirt, bei 150 bis 152° unter Zersetzung schmilzt und folgende Constitution hat:



Alkohol zersetzt das Bichlorid in ein Monochlornitroso-m-cresol, das bei 147 bis 148° unter Zersetzung schmilzt, aus Alkohol in schönen Krystallen krystallisirt und dem aus dem isomeren Bichlorid erhaltenen Product ähnlich ist. *Monochlornitrosothymol.* Analog wurde Nitrosothymol mit Chlor behandelt. Das Reactions-

product ist jedoch kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct, das in gelben Lamellen krystallisirt und bei 162 bis 163° schmilzt. *Monochlornitrosocarvacrol.* Nitrosocarvacrol giebt wie das Nitrosothymol ein Substitutionsproduct bei der Einwirkung des Chlors. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, Schmelzp. 157 bis 158°, unter Zersetzung. *Thymochinon* und Chlor. Der folgende Versuch wurde unternommen, um festzustellen, ob die disubstituirten Chinone ebenfalls Additionsproducte zu geben vermögen. Zu diesem Zweck wurde Thymochinon in Chloroformlösung in der üblichen Weise mit Chlor behandelt. Unter Entwickelung von Salzsäure fand Einwirkung statt, aber aus dem Reactionsproduct konnte durch Destillation im Vacuum nur eine Flüssigkeit, Siedep. 190 bis 200°, isolirt werden. Nach den analytischen Resultaten ist die Substanz ein Gemenge von *Mono-* und *Dichlorthymochinon.* Bei der Reduction mit Schwefeldioxyd konnten nur harzige Producte isolirt werden, während Brom überhaupt nicht einwirkte. *Orthodichlorchinon* und Chlor. Das Dichlorchinon stellte Verfasser am besten nach folgender Methode dar. Auf eine ätherische Lösung des Monochlorchinons wirkt Salzsäure ein. Hierbei bildet sich neben dem p- auch das o-Dichlorhydrochinon. Beide Verbindungen werden durch Krystallisation aus Benzol getrennt, in dem die o-Verbindung viel leichter löslich ist. Schmelzp. 144°. Durch Oxydation dieses Productes mit Mangandioxyd entsteht das o-Dichlorchinon. Es schmilzt bei 95 bis 96° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Dieses o-Dichlorchinon wird bei der Behandlung mit Chlor in der üblichen Weise nicht verändert. Einwirkung von Chlor auf *m-* und *p-Dichlorchinon.* Auch diese beiden Verbindungen blieben bei der Behandlung mit Chlor in der Kälte intact. Bei längerem Stehen der mit Chlor gesättigten Chloroformlösung entsteht ebenso wie bei der o-Verbindung Salzsäure unter Bildung von Chloranil. Aus den Versuchen zieht Verfasser den Schlufs, dafs 1. das Verhalten der Nitrosophenole identisch ist mit dem der entsprechenden Chinone, 2. dafs die polysubstituirten Chinone und Nitrosophenole nicht befähigt sind, mit den Halogenen Additionsproducte zu bilden. *Kb.*

H. P. Bayrac. Ueber eine neue Methode der Darstellung von Parachinonen vermittelst der Indophenole. II. Theil: Indophenole [1]). — Die verschiedenen bekannten Methoden zur Darstellung von *Indophenolen* führen nicht zu reinen Producten. Auf

[1]) Ann. chim. phys. [7] 10, 44—67.

Grund zahlreicher Versuche ergab folgendes Verfahren reine Substanzen in einer Ausbeute bis zu 60 Proc.: Die zu verwendende Menge des Phenols, welches in Indophenol übergeführt werden soll, ist gleich zwei Zehntel des Molekulargewichtes des Phenols. Man löst 37 g Nitrosodimethylanilin in 4 Liter Wasser, erwärmt auf 40 bis 42°, trägt in kleinen Mengen etwa 50 g Zinkstaub ein, kühlt und filtrirt die Flüssigkeit in die Lösung des Phenols in Eisessig. Man wäscht mit wenig Wasser nach, rührt fleiſsig um und setzt dann eine kalte Lösung von 40 g Kaliumdichromat in 1 Liter Wasser nach und nach zu. Um ein krystallisirtes Product zu erhalten, behandelt man das getrocknete Product zuerst mit dem 20fachen Gewicht Alkohol von 60° und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus Alkohol von 95° um. Bei in Eisessig schwerer löslichen Phenolen muſs bei diesem Verfahren lebhaft geschüttelt werden; oder man löst in diesem Falle das Phenol in der nöthigen Menge Alkali und Wasser, läſst diese Lösung gleichzeitig mit der reducirten Flüssigkeit in ein Gefäſs laufen, mischt mit der Dichromatlösung und säuert mit Essigsäure an. Die reinen Indophenole besitzen viele gemeinsame Eigenschaften: Sie sublimiren leicht, sie lösen sich in Wasser fast gar nicht auf; in Aether lösen sie sich mit violetter, in Benzol mit blauvioletter, in Alkohol mit azurblauer, in Ligroine mit rothvioletter und in Eisessig mit grünblauer Farbe auf. Alkalien sind in der Kälte nahezu ohne Einwirkung auf Indophenole; durch Mineralsäuren werden sie leicht und glatt in Chinone und p-Amidodimethylaniline zerlegt. *Benzochinondimethylanilimid* (aus Phenol) bildet graue, stahlglänzende, bei 133 bis 134° schmelzende Nadeln. Das aus o-Kresol erhaltene *Toluchinondimethylanilimid* bildet grünglänzende, rhombische Nadeln vom Schmelzp. 123°, während das isomere Product aus m-Kresol in gelbglänzenden, bei 117 bis 118° schmelzenden Prismen krystallisirt. *p-Xylylochinondimethylanilimid*, aus p-Xylenol erhalten, bildet klinorhombische oder orthorhombische Lamellen von braunrother Farbe, welche bei 125 bis 126° schmelzen. Das aus o-Aethylphenol gewonnene *Aethylbenzochinondimethylanilimid* bildet längliche, goldfarbene Blättchen vom Schmelzp. 83 bis 84°. Das *Thymochinondimethylanilimid*, aus Thymol, krystallisirt in Krystallen verschiedener Art, welche bei 69,5° schmelzen; das isomere, aus Carvacrol erhaltene Product bildet metallisch blauglänzende, klinorhombische Krystalle vom Schmelzp. 87 bis 88°. *Isopropylbenzochinondimethylanilimid*, aus m-Isopropylphenol erhalten, bildet goldglänzende, bei 73 bis 74° schmelzende Krystalle. Das aus dem α-Phenol des p-Aethyltoluols gewonnene *p-Aethyltoluchinon-*

dimethylanilimid krystallisirt in langen, cantharidengrünglänzenden Nadeln, welche bei 77° schmelzen. In nicht krystallisirtem Zustande wurden aufserdem noch die *Indophenole* aus *o-Isopropylphenol* und aus dem *α-Phenol des p-Normalcymols* gewonnen. *Sd.*

Siro Grimaldi[1]) berichtete über die *Einwirkung des Harnstoffs auf die Chinone.* Das *Monureïd des Phenanthrenchinons,*



$CO{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}C{-}NH{-}CO{-}NH$, erhalten durch 24stündiges Kochen einer Lösung von Phenanthrenchinon (4,16 g) mit Harnstoff (1,2 g) in je 100 ccm Eisessig, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 299°, die sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen und in kochendem Alkohol wenig löslich sind. Beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser tritt Fluorescenz auf. Concentrirte Schwefelsäure löst unverändert, Alkalien hingegen liefern beim Kochen Ammoniak, obwohl sie die Substanz nicht auflösen. Mit überschüssigem Eisessig entsteht ein *Monoxim*, $C(NOH){-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}C{-}NH{-}CO{-}NH$, undeutliche Kryställchen vom Schmelzp. 200 bis 202°, die nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reduciren. Durch Erhitzen des Monureïds (1 g) im Rohre mit concentrirter Salpetersäure, spec. Gew. 1,48, während acht bis zehn Stunden resultirt die *Dinitroverbindung*, $CO{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}C{-}N(NO_2){-}CO{-}N(NO_2)$, gelbe, in Eisessig und Schwefelsäure lösliche Kryställchen; dieselbe ist wenig löslich, auch in heifsem Alkohol, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. — Kocht man Phenanthrenchinon mit ungefähr der dreifachen Menge Harnstoff im Oelbade bei 250°, so entwickelt sich Ammoniak und Wasserdampf unter Bildung des *Diureïds des Phenanthrenchinons*, $CO{=}[{-}NH{-}, {-}NH{-}]{=}C{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}C{=}[{-}NH{-}, {-}NH{-}]{=}CO$, ein weifses, amorphes Pulver, mit Zersetzung schmelzend, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert, jedoch mit violetter Farbe. In Alkalien unlöslich, entwickelt es beim Kochen mit diesen Ammoniak. Durch Lösen des Diureïds (1 g) in rauchender Salpetersäure (25 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (25 ccm)

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 228.

erhält man die entsprechende *Dinitroverbindung*, $CO=[-NH-, -NH-]=C-C_6H_4-C_6H_4-C=[-N(NO_2)-, -N(NO_2)-]=CO$, orange Nädelchen, leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in heifsem Alkohol, unverändert mit gelber Farbe löslich in Schwefelsäure, bei 300° sich zersetzend, ohne vorher zu schmelzen. Andere Nitroderivate konnten nicht dargestellt werden. — *β-Naphtochinon*, mit etwas mehr als 1 Mol. Harnstoff während 24 Stunden in Eisessiglösung am Rückflufskühler gekocht, liefert das *Monureïd*, $(O)C_{10}H_6=[-NH-CO-NH-]$, welches als krystallinische Masse vom Schmelzp. 162 bis 163° aus Eisessig hinterbleibt. Dessen *Monoxim*, $(NOH)C_{10}H_6=[-NH-CO-NH-]$, besteht aus undeutlichen Kryställchen, die *Dinitroverbindung*, $(O)C_{10}H_6=[-N(NO_2)-CO-N(NO_2)-]$, aus gelben Nädelchen, die in heifsem Wasser, Eisessig, Schwefelsäure löslich, in kochendem Alkohol wenig löslich sind; sie zersetzen sich, ohne zu schmelzen, mit Feuererscheinung. In analoger Weise, wie oben angegeben, erhält man ferner das *Diureïd*, $CO=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6=[-NH-, -NH-]=CO$, weifs, löslich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, unlöslich in Wasser, und dessen *Dinitroverbindung*, $CO=[-NH-, -NH-]=C_{10}H_6=[-N(NO_2)-, -N(NO_2)-]=CO$, gelbe, etwas in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Eisessig lösliche Krystalle, die nicht höher nitrirt werden können. — Das *Monureïd des Chinons*, $[-CH=CH=CO-CH=CH-C-], NH-CO-NH$, aus den Componenten, wie oben, dargestellt, gelbliche Nadeln, noch nicht bei 320° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend, entsteht in gröfserer Ausbeute im Einschmelzrohre bei 140 bis 150° durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen; im letzteren Falle ist ein grofser Ueberschufs von Harnstoff anzuwenden. Sein *Monoxim*, $C_7H_7N_3O_2$, ist krystallin, das *Dinitroderivat*, $C_7H_4N_4O_6$, bildet gelbe Nädelchen. — Durch Verschmelzen von Anthrachinon mit der dreifachen Menge Harnstoff bei 300° im Rohre entsteht nur das *Monureïd des Anthrachinons*, $[-C_6H_4-CO-C_6H_4-C], -NH-CO-NH$, eine amorphe, über 320° unter Zersetzung schmelzende Substanz, deren *Monoxim*, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, und deren *Dinitroderivat*, $C_{15}H_8N_4O_6$, in gelben Nadeln undeutlich krystallisiren. Entsprechende Diureïde liefsen sich nicht gewinnen. — Erhitzen von Phenanthrenchinon mit dem dreifachen Gewicht *Thioharnstoff* auf 200 bis 210° führt zu dem *Dithioureïd des Phenanthrenchinons*, $C_{16}H_{12}N_4S_2$, indem Wasser, Ammoniak,

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon abgespalten werden. Aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt es durch Wasser als kermesrothes Pulver aus. Es schmilzt oberhalb 320° unter Zersetzung, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Schwefelkalium vollständig zersetzt. *Sm.*

H. S. Grindley und J. L. Sammis. Einwirkung von Mercaptiden auf Chinone[1]). — Die Verfasser erhielten durch Behandeln von 5 g Dichlordiphenoxychinon (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit einer durch Lösen von 1,95 g metallischem Natrium in 10 g Aethylmercaptan unter Zusatz von 20 ccm wasserfreiem Aether hergestellten Lösung von Natriumäthylmercaptid (6 Mol.) eine gelbe, krystallinische, in Aether unlösliche, in Wasser lösliche, äufserst unbeständige Verbindung, welche sich in Berührung mit der Luft und ebenso beim Lösen in Wasser sofort zersetzte. Sie nehmen an, dafs diese Verbindung eine analoge Constitution besitzt, wie die von Jackson und Grindley[2]) beschriebenen Salze der Chinonhemiacetale, und fassen sie demnach als das *Natriumsalz des Tetrathioäthylchinondithioäthylhemiacetals* auf. Dasselbe zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Bildung von *Tetrathioäthylchinon*, $C_6(SC_2H_5)_4O_2$, welches aus Alkohol in schönen, glänzenden, dunkelgrünen, bei 90 bis 91° schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aethyl- und Methylalkohol, Ligroin und Aether weniger, in Wasser nicht löslichen Nadeln krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird auf Zusatz von Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. In concentrirter Salzsäure ist es dagegen unlöslich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung nicht wieder durch Wasser ausgefällt. Durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub wird es zu *Tetrathioäthylhydrochinon*, $C_6(SC_2H_5)_4O_2H_2$, reducirt, welches aus Alkohol in grofsen, farblosen, bei 58 bis 59° schmelzenden, in Wasser nicht, in Ligroin, Methyl- und Aethylalkohol ziemlich, in Eisessig, Benzol und Aether leicht, in Chloroform sehr leicht löslichen Prismen krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgrüner, in concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe. Concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Tetrathioäthylchinondithioäthylhemiacetals wurde

[1]) Amer. Chem. J. 19, 290—295. — [2]) Daselbst 17, 577.

endlich noch *Tetrathioäthylchinondibenzoyldithiobenzoylacetal*, $C_6(SC_2H_5)_4(OCOC_6H_5)_2(SCOC_6H_5)_2$, gewonnen. Dasselbe wird beim raschen Abkühlen einer concentrirten alkoholischen Lösung in langen, feinen Prismen erhalten. Aus verdünnter, alkoholischer Lösung fällt es in rhombischen Tafeln aus. Es schmilzt bei 131 bis 132° und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, löslich in Aethyl- und Methylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. *Wt.*

E. Bandrowski[1]) beschrieb ein *neues Verfahren zur Darstellung von chemisch reinem Benzochinon.* Durch gelbes Quecksilberoxyd oder durch gefälltes Mangansuperoxyd lassen sich Hydrochinon, resp. homologe p-Dioxyphenole in Benzochinon, resp. homologe p-Chinone überführen. Man verreibt z. B. unter Anfeuchten mit Aether, Weingeist oder Wasser das Hydrochinon (1 Mol.) mit 2 Mol. der Oxyde, trocknet, extrahirt mit Aether, dunstet die Lösung ab, u. s. f.; etwa entstandenes Chinhydron wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin entfernt. *Sm.*

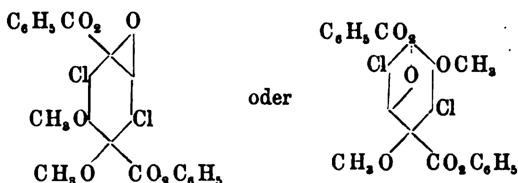
F. Kehrmann u. G. Betsch[2]) berichteten über *1-4-Diaminochinon. Nitroaminophenol*, $[-CH{=}C(NH_2){-}C(OH){=}CH{-}C(NO_2){=}CH-]$, wird durch Zinnchlorür (3,5 Mol.) und Salzsäure reducirt zu *Oxy-p-phenylendiamin*, $[-CH{=}C(NH_2){-}C(OH){=}CH{-}C(NH_2){=}CH-]$, dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_{10}N_2OCl_2$, sich in Wasser leicht, weniger leicht in starker Salzsäure löst; die farblose, wässerige Lösung färbt sich an der Luft violett. 1 Mol. Chlorhydrat und 2 Mol. wasserfreies Natriumacetat rührt man nun mit Essigsäureanhydrid zu einem dicken Brei an, erhitzt bis zum Sieden, kühlt ab und vermischt mit der fünffachen Menge Wasser. Ein Theil des *Triacetylderivates*, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, scheidet sich sofort aus, den Rest gewinnt man durch Neutralisiren mit Soda; es bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 234°. Fast unlöslich in kaltem, gut löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Eisessig, löst es sich langsam in kalter verdünnter Natronlauge unter Abspaltung eines Acetyls zum *Diacetylderivat*, $[-CH{=}C(NH.CO.CH_3){-}C(OH){=}CH{-}C(NH.CO.CH_3){=}CH-]$, das aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als schweres, glitzerndes Krystallpulver vom Schmelzp. 265° gefällt wird; Löslichkeit analog dem Triacetylderivat. Ein dünner Brei des Diacetylproductes und wenig Essigsäure wird mit der anderthalbfachen theoretischen Menge concentrirter Natriumbichromatlösung unter Eiskühlung behandelt; nach einigen Stunden fällt Wasser das hellgelbe, krystalline *1-4-*

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 245. — [2]) Ber. 30, 2096—2103.

Diacetaminochinon, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–CO–CH=C(NH.CO.CH_3)–CO–], unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Die centimeterlangen, strohgelben Nadeln färben sich gegen 300° dunkel und sublimiren theilweise ohne zu schmelzen. Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe; Wasserzusatz bewirkt langsame Verseifung, wobei die Flüssigkeit eine gelblich blutrothe Färbung annimmt. Eiskaltes Wasser scheidet das *1-4-Diaminochinon*, [–CH=C(NH_2)–CO–CH=C(NH_2)–CO–], als violettschimmerndes Pulver ab, das durch Wasser frei von Schwefelsäure gewaschen wird. Es ist in Wasser und den gebräuchlichen Solventien kaum löslich, etwas löslich in kochendem Eisessig, zersetzt sich zwischen 325 bis 330°, löst sich nicht in kalter verdünnter Natronlauge, worin das isomere *Aminooxychinonimid* sich leicht löst; letzteres zersetzt sich zwischen 310 bis 315°. Durch Erwärmen des Chinons mit einem kleinen Ueberschufs von salzsaurem Zinnchlorür entsteht glatt das *Chlorhydrat des 1-4-Diaminohydrochinons*, [–CH=C(NH_2)–C(OH)=CH–C(NH_2)=C(OH)–].2HCl, farblose Nadeln, deren wässerige Lösung an der Luft violett wird und Krystalle des Chinons absetzt. Die freie Base oxydirt sich an der Luft rasch. Das *1-4-Diacetaminohydrochinon*, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–C(OH)=CH–C(NH.CO.CH_3)=C(OH)–], durch Aufkochen des Diacetaminochinons mit Alkohol, wenig Salzsäure und etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür dargestellt, ist ein weifses, in den gewöhnlichen Solventien fast unlösliches, in verdünnten Laugen lösliches Pulver, das zwischen 285 bis 290° anfängt zu sublimiren und bei ca. 310° verkohlt. *1-4-Tetraacetyldiaminohydrochinon*, [–CH=C(NH.CO.CH_3)–C(O.CO.CH_3)=CH–C(NH.CO.CH_3)=C(O.CO.CH_3)–], bildet sich beim Kochen des Diacetylderivates mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat; als Zwischenproduct entsteht ein in Essigsäureanhydrid schwer lösliches Triacetylderivat. Wasser fällt es in langen, weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 190°. — *Diaminoresorcin*, [CH=C(NH_2)–C(OH)=CH–C(OH)=C(NH_2)–], resultirt durch Reduction des Dioxims, das aus Dioxychinon und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure. Versetzt man seine farblose, wässerige Lösung mit Ammoniak und leitet Luft hindurch, so scheiden sich violettbraune, glänzende Blättchen des *Aminooxychinomids* aus (siehe oben). Sowohl das aus Dioxychinondioxim, als aus Dinitroresorcin dargestellte salzsaure Diaminoresorcin liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *gleiche Tetraacetyldiaminoresorcin*,

[–CH=C(NH.CO.CH_3)–C(O.CO.CH_3)=CH–C(O.CO.CH_3)=C(NH.CO.CH_3)–], farblose, bei 180° schmelzende Nadeln. Wird nicht genügend lange und mit ungenügendem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid gekocht, dann bildet sich ein bei 225° schmelzendes *Triacetylderivat.* *Sm.*

C. Loring Jackson u. H. A. Torrey [1]) berichteten *über das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats.* Mit *Amylamin* liefert das Oxyd, $C_6Cl_2(O.CH_3)_2(O.CO.C_6H_5)_2O$, eine *purpurrothe Substanz,* $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(C_5H_{11}NH_2OH)O_2$, vom Schmelzp. 181 bis 182°, die sich in das *Silbersalz,* $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(AgO)O_2$, und das *Baryumsalz,* $[C_6Cl_2(NHC_5H_{11})O_2O]_2Ba$, verwandeln liefs; durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amylaminproduct entsteht das schwarz gefärbte, freie Phenol, $C_6Cl_2(NH.C_5H_{11})(OH)O_2$, vom Schmelzp. 186 bis 187°, also ein *Dichloramylaminooxychinon.* — *Natriummethylat* verwandelt das Oxyd in das *Natriumsalz des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals,* [–C(–ONa, –OCH_3)–C(O.CH_3)=CCl–C(–ONa, –OCH_3)–C(O.CH_3)=CCl–]. — Durch analoge Reactionen wurde aus dem Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal ein *Dichlordiamylaminochinon,* $C_6Cl_2(NHC_5H_{11})_2O_2$, vom Schmelzp. 224 bis 225° erhalten. — Nach obigen Reactionen halten die Verfasser die *Constitution:*

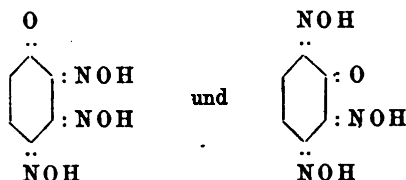


für wahrscheinlich. *Sm.*

R. Nietzki und F. Blumenthal. Ueber Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol [2]). — Aus dem sogenannten Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) hatten Goldschmidt und Straufs [3]) durch Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin das Dichinoyltetroxim erhalten. Bei Anwendung von $1^1/_2$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. Dinitrosoresorcin bildet sich ein Zwischenproduct, das *Dichinoyltrioxim,* welches sich von dem Tetroxim durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und fast allen indifferenten Lösungsmitteln, vom Dinitrosoresorcin dadurch unterscheidet, dafs es Eisensalze nicht grün, sondern blutroth färbt. Durch Zersetzen seines in gelbrothen Nadeln krystallisirenden *Ammonsalzes,* $C_6H_4N_3O_4.NH_4$, mittelst Salzsäure wird es als ein

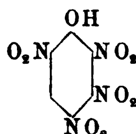
[1]) Ber. 30, 527. — [2]) Daselbst, S. 181—186. — [3]) JB. f. 1887, S. 1316.

braungelbes, krystallinisches Pulver gewonnen, welches sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 250° unter Verpuffung zersetzt. Für die Constitution des Dichinoyltrioxims sind zwei Formeln möglich:



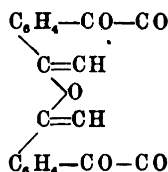
von denen die erste als die benachbarte, die zweite als die unsymmetrische bezeichnet werden kann. Wird das reine Trioxim mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen, so verwandelt es sich im Laufe einiger Tage in das farblose, krystallinische *Diacetylderivat*, $C_6H_8N_3O_4(COCH_3)_2$, welches sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren läfst und bei 142° schmilzt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Diacetylderivat, nicht aber das freie Trioxim, in das *Anhydrid*, $C_6N_3H_3O_3$, verwandelt; sternförmig gruppirte Nadeln aus verdünntem Alkohol, welche bei 118° schmelzen. Die wässerige Lösung des Anhydrids giebt mit Ferrosulfatlösung ein Eisensalz, $(C_6H_4N_3O_4)_2Fe$, als dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus Essigäther in Krystallen erhalten werden kann. — Durch vorsichtiges Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Trioxim zu *Triamidophenol* reducirt, welches in Form seines in Wasser schwer löslichen *zweisäurigen Sulfates*, $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$, abgeschieden werden kann. Das neue Triamidophenol giebt mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln eine blaue Färbung. Es wurden dargestellt das *Pikrat*, $C_6H_9N_3O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ein *Triacetylderivat*, $C_6H_6N_3O(C_2H_3O)_3$, schwer löslich in heifsem Alkohol und Wasser, Schmelzp. 230°, und das *Tetracetylderivat*, $C_6H_5N_3O.(C_2H_3O)_4$, leichter löslich in Alkohol, Schmelzp. 211°. — Wird 1 Thl. Trioxim in 3 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30 unter Eiskühlung eingetragen und alsdann noch 1 Thl. Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. hinzugegeben, so geht das Oxim langsam in Lösung. Nach zwölfstündigem Stehen. Beim Uebersättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat fällt das schwer lösliche *Kaliumsalz* eines *Tetranitrophenols* nieder, aus dessen heifser, wässeriger Lösung durch Zusatz von Chlorbaryum das noch schwerer lösliche *Baryumsalz*, $[C_6H(NO_2)_4O]_2Ba$, beim Abkühlen in hellgelben bis dunkelgelben Prismen mit violettem Flächenschimmer gewonnen werden kann. Das freie *Tetranitrophenol*, aus dem Baryumsalz durch

Schwefelsäure abscheidbar, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesem Mittel schwierig. Es ist leicht in Eisessig und Essigäther, sehr wenig in Benzol und Ligroin löslich. Aus Essigäther bildet es breite, goldgelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer, schmilzt bei 130°, meist unter heftiger Explosion. Auch seine Salze, von denen noch das *Natriumsalz*, rothgelbe Nadeln, und das *Silbersalz*, rothgelber, krystallinischer Niederschlag, dargestellt werden, sind aufserordentlich explosiv. Das Tetranitrophenol färbt Wolle und Seide etwas röthlicher und intensiver als Pikrinsäure. Als wahrscheinlichste der drei in Betracht kommenden Constitutionsformeln ist die folgende anzunehmen:



Hr.

H. Wichelhaus. Ueber Di-β-naphtochinonoxyd[1]). — Das Di-β-naphtochinonoxyd erhält man durch Oxydation des β-Naphtochinons vermittelst Eisenchloridlösung bei 50 bis 70°. Dasselbe krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln und schmilzt bei 245°. Diese Oxydation ist mit ähnlichen Naphtalinderivaten, wie α-Naphtochinon, Imidooxynaphtalin, α-Nitroso-β-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol nicht zu vollziehen. Der Verfasser nimmt für das β-Naphtochinonoxyd folgende Constitution an:



Durch Kochen mit der 50- bis 100 fachen Menge Wasser entstehen verschiedene Hydrate. Dieselben färben Seide rothbraun, Wolle braun bis schwarz (D.R.-P. Nr. 83042). Aus den Oxydationsproducten der Hydrate mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung konnte nur Phtalsäure isolirt werden. Bei der Reduction erhält man jedoch je nach der Art des reducirenden Mittels verschiedene Producte. Durch Schwefeldioxyd oder Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein dunkelblaues, unkrystallinisches Pulver, das bei 138° schmilzt. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, mit

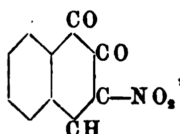
---

[1]) Ber. 30, 2199—2203.

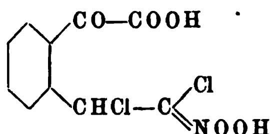
tiefrother Farbe löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, Benzol und Aceton. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure. Die Acetylverbindung, $[C_{10}H_5(OC_2H_3O)_2]_2O$, schmilzt bei 164 bis 165° und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig. Leitet man dagegen in die Lösung des Oxyds in Eisessig oder Aceton Schwefelwasserstoff und kocht das entstandene Product längere Zeit mit Eisessig, so erhält man ein Diacetdioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$, vom Schmelzp. 173°. Das Dioxim des Di-β-naphtochinons, $C_{20}H_{12}N_2O_5$, ist gelb und wenig löslich in Wasser. Das Hydrazon, $C_{26}H_{16}N_2O_4$, schmilzt bei 246° und färbt Wolle und Seide gelb. Erhitzt man das Oxyd mit Anilin auf 180°, so entsteht eine Verbindung: $C_{16}H_{11}NO_2$, die sich aus Essigsäure umkrystallisiren läfst. Auch mit Diaminen, Dimethylanilin, sowie mit Chinolin und Resorcin giebt das Oxyd Verbindungen. *Bru.*

H. Wichelhaus in Berlin. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen. D. R.-P. Nr. 91 606 [1]. — Das *Dinaphtochinonoxyd* [2] liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ein *Oxim*, bezw. *Hydrazon*, welche Körper gelbe bis gelbbraune Farbstoffe für Wolle und Seide sind. *Sd*

Th. Zincke. Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon. III. Mittheilung [3]. — Das Nitro-β-naphtochinon:

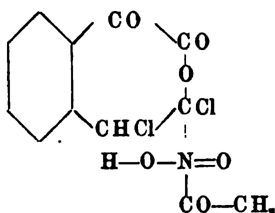


läfst sich nach Zincke in Dichloroxindencarbonsäure in folgender Weise überführen. Durch Aufnahme von 2 At. Chlor entsteht o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure [4]:

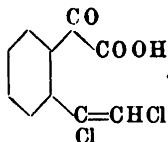


welche eine Acetylgruppe aufnehmen kann unter Bildung einer indifferenten, nicht mehr sauren Acetylverbindung, welcher deshalb die Formel:

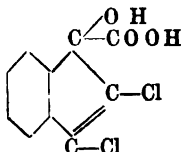
[1]) Patentbl. 18, 289. — [2]) Vgl. Patentbl. 16, 716. — [3]) Ann. Chem. 295, 1—6. — [4]) JB. f. 1892, S. 1650.



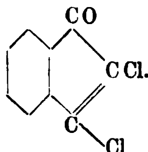
zugeschrieben wird. Bei der Einwirkung von Alkali wird die Lactonbindung gelöst, salpetrige Säure, Essigsäure und Wasser abgespalten, die restirende Säure:



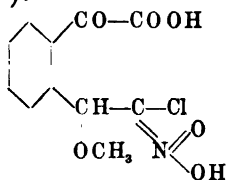
geht unter Verschiebung des Wasserstoffs in Dichloroxindencarbonsäure über, welcher die Formel:



zukommt, farblose Nadeln, welche, mit HCl in Methylalkohol behandelt, einen bei 137 bis 138° schmelzenden Methylester liefern. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus der Säure Dichlorindon:



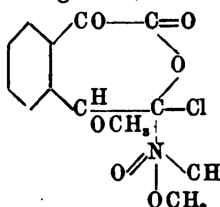
Die aus dem Chlorderivat des Nitro-β-naphtochinonmethylats darstellbare Methoxysäure[1]):



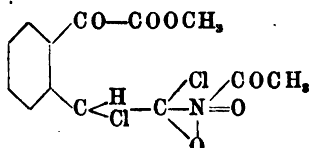
o-Chlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure,

[1]) Ann. Chem. 278, 202.

liefert eine Acetylverbindung von der Formel:

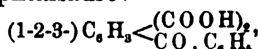


welche jedoch wegen des Ersatzes von Cl durch OCH_3 mit Alkalien keine Indenderivate liefert, sondern einfach in die Methoxysäure zurückverwandelt wird. Die Acetylverbindungen der Ester dieser Benzoylcarbonsäuren sollen folgende Formel besitzen:



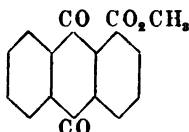
(resp. OCH_3 für Cl). Für die auffallende Thatsache, dafs die beschriebenen Verbindungen trotz der Gruppe $N\lessgtr^{O}_{OH}$ alkaliunlöslich sind, ist keine Erklärung gegeben. *Mg.*

C. Graebe und S. Blumenfeld. Ueber einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens[1]). — Um einige sich widersprechende Angaben über 1-(α-)Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons zu beseitigen, haben die Verfasser dieselben aus synthetischer 1-Anthrachinoncarbonsäure dargestellt. Aus Hemimellithsäureanhydrid und Benzol wurde in Gegenwart von Chloraluminium die Benzoylphtalsäure:



$$(1\text{-}2\text{-}3\text{-})\, C_6H_3 < {(COOH)_2, \atop CO \,.\, C_6H_5}$$

dargestellt, welche durch Eintragen in die zehnfache Menge auf 150° erhitzte Schwefelsäure die 1-Anthrachinoncarbonsäure ergab. Ihr *Methylester*:



ist hellgelb, schmilzt bei 189° und löst sich sehr schwer in kaltem Methylalkohol. *Amid* wurde durch successive Behandlung der

[1]) Ber. 30, 1115—1119.

Säure in Benzol (20 Thln.) mit der berechneten Menge von Phosphorchlorid und dann mit Ammoniak erhalten. Es ist schwach gelb gefärbt, Schmelzp. 280°. In heifsem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslich; sublimirbar. Das Amid (1 Thl.) geht, im Wasserbade mit kalischer (1,4 Thle.) Bromlösung (1 Thl. Brom und 200 Thle. Wasser) behandelt, in 1-Aminoanthrachinon, Schmelzp. 242 bis 243°, welches alle von Römer angegebenen Eigenschaften besafs, über. Das Acetylderivat schmolz bei 215° (corr.); das 1-Nitroanthrachinon, welches dem Römer'schen Körper zu Grunde liegt, bei 228°, wodurch die davon verschiedenen Angaben anderer Forscher (Boettger und Petersen, Claus und Hertel, Römer) richtig gestellt werden. — Durch Reduction der Carbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhielten die Verfasser die *1-Anthracencarbonsäure*, Schmelzp. 245°, hellgelbe Nadeln, sublimirbar, welche mit der von Liebermann und Rath dargestellten, aber wahrscheinlich etwas von der 2-Anthracencarbonsäure enthaltenden Säure identisch war. Ihr *Amid* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen, Schmelzp. 260°. Die gelbe, alkoholiche Lösung fluorescirt blau. *v. N.*

A. G. Perkin. In der Fabrikation des Alizarins angewandte analytische Methoden [1]). — Das Anthracen wird nach der Luck-schen, von Meister, Lucius und Brüning modificirten Methode bestimmt; die durch die Chromsäure entstandenen Verunreinigungen unbekannter Natur werden durch Behandeln mit 10 proc. Anhydrid vor Wägung des Anthrachinons entfernt. Bassets' Verfahren, Nachoxydation mit Chromsäure- und Salpetersäuregemisch, soll ein sehr reines Product liefern. Die zweite Handelsqualität, Anthracen B, enthält häufig Methylanthrachinon. Bisweilen ist Paraffin im Anthracen enthalten und bleibt beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 100° unangegriffen zurück. Rohanthrachinon wird auf Anthracen untersucht, indem 10 g der feingepulverten Probe bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden. Die Masse wird ausgekocht, das unlösliche Anthrachinon von den gelösten Anthracensulfosäuren getrennt, getrocknet, gewogen, hierauf mit rauchender Schwefelsäure behandelt und der Krystallisation an der Luft überlassen. Die Krystalle werden wieder gewogen. Daneben wird die Luck'sche Methode angewendet. Die Differenz der beiden Resultate ergiebt das im Anthrachinon enthaltene Anthracen. Bei Herstellung des Alizarins wird zur Controle der Sulfonirung nach

---

[1]) J. Soc. Dyers and Colourist. 1897, S. 81—87; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 563—564.

Verdünnen und Abfiltriren des unangegriffenen Anthrachinons die Lösung der Sulfosäure mit Soda theilweise neutralisirt und das rein herausfallende Natronsalz der Monosulfosäure gewogen. In Lösung bleiben die Disulfosäuren. Durch vollständiges Neutralisiren und Eindampfen zur Krystallisation wird das Natronsalz der α-Disulfosäure erhalten, es wird verascht und aus der Aschenmenge berechnet. Zur Controle des Fortganges der Verschmelzung der Sulfosäuren zu Alizarin werden von Zeit zu Zeit Proben in kochendem Wasser gelöst und das Alizarin wird nach Ausfällung mit Säuren gewogen. Zur Analyse der in den Filterpressen erhaltenen Alizarinpasta wird eine Probe bei 100° getrocknet und gewogen. Die beim Glühen hinterbleibende Asche soll bei 20proc. Pasta 0,2 Proc. nicht überschreiten. Der Färbewerth der Pasta wird durch vergleichende Ausfärbung bestimmt. Die Procedur wird des Näheren beschrieben. Zur Prüfung auf m-Hydroxyanthrachinon wird eine alkalische Lösung der Paste mit Barytwasser gefällt, das Filtrat ist bei Anwesenheit dieser Verunreinigung roth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. Löst man die Pasta in alkalifreiem Wasser und fällt mit Baryt, so tritt dieselbe Erscheinung ein, wenn Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure vorhanden sind. *Bl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, blauen, beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon [Zusatzpatent Nr. 92998 vom 17. October 1896 zum D. R.-P. Nr. 87729 vom 9. Juni 1892][1]). — In Folge des Zusatzpatentes kann Dinitroanthrachinon, in rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen, mittelst geeigneten Diaphragmas (und einer zweckmäfsig in Schwefelsäure von 66° B. befindlichen Anode) durch *elektrolytische Reduction* in wasserlösliche Beizenfarbstoffe übergeführt werden. Man elektrolysirt nur so lange, bis alles Dinitroanthrachinon gelöst und eine in Wasser gegossene Probe noch keinen oder nur sehr wenig unlöslichen Farbstoff abscheidet. Im Hauptpatent war jene Reduction durch Zusatz von Reductionsmitteln bewirkt. *Sch.*

G. Elsinghorst. Das lösliche Alizarin von Schäffer und das Erban-Specht'sche Verfahren[2]). — Eine kritische Vergleichung des von Schäffer mit Alizarinborat angegebenen Verfahrens[3]) der Türkischrothfärberei mit dem Verfahren von Erban-

[1]) Patentbl. 18, Nr. 31, S. 506. — [2]) Chemikerzeit. 21, 56, 77. — [3]) Bull. soc. ind. de Mulhouse (1891) 15, 81.

Specht, welche sehr zu Ungunsten der ersteren Färbemethode ausfällt. Nach dem Erban-Specht'schen Verfahren geht die Waare durch ein Türkischrothöl, Alizarin und Ammoniak enthaltendes Bad, wird dann getrocknet und passirt eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Kalk. Das Schäffer'sche Verfahren bedarf viel mehr Operationen und höhere Temperatur der Bäder. Praktische Versuche erweisen ebenfalls die Geringwerthigkeit des Schäffer-schen Verfahrens. *Sd.*

H. Schäffer. Das lösliche Alizarin von Schäffer und das Erban-Specht'sche Verfahren[1]). — Eine Richtigstellung und Prioritätsreclamation in Bezug auf einen unter dem gleichen Titel in der Chemikerzeitung[2]) erschienenen Artikel. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α-Nitrochinizarin. D. R.-P. Nr. 90041[3]). — Verwendet man an Stelle des Anthrachinons das 1-4'-o-Dinitroanthrachinon in dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 81245, so bildet sich das *α-Nitrochinizarin* vom Schmelzp. 244 bis 245° leichter und glatter[4]). *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen von Oxyanthrachinon. D. R.-P. Nr. 90722[5]). — *Alizarinbordeaux* und *Alizarinpentacyanin* werden durch alkalische oder sauere Reductionsmittel in *Leukoverbindungen* übergeführt, welche sich mit primären aromatischen Aminen zu Leukoverbindungen von *grünen Farbstoffen* condensiren lassen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Färben von Wolle. D. R.-P. Nr. 86811[6]). — Nach dem D. R.-P. Nr. 70861 wird Wolle mit *Alizarinfarbstoffen* angefärbt und nachträglich mit Metallsalzen zur Bildung von Farblacken behandelt. Es haben sich nun weiter für dieses Verfahren besonders werthvoll folgende Sulfosäuren und deren Nitro- und Amidoderivate erwiesen: Alizarindi- und -monosulfosäure, Alizarinpentacyaninsulfosäure, die Sulfosäuren von Alizarin-, Flavopurpurin-, Purpurin- und Anthrapurpurinbordeaux, die Sulfosäuren des Alizarinhexacyanins und Hexaoxyanthrachinons, Anthrachrysondisulfosäure und deren Dinitroderivate und die Sulfosäure des Anthracenblaus. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 568. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 18, 43. — [4]) Daselbst 16, 451. — [5]) Daselbst 18, 208. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 706.

Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. D. R.-P. Nr. 92800[1]). — Man erhält die *Farbstoffe* des D. R.-P. Nr. 67102[2]) in reinerer Form, wenn man eine Lösung von Dinitroanthrachinon in anhydridhaltiger Schwefelsäure der reducirenden Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Je nach der Dauer der Einwirkung werden verschiedene Resultate erhalten. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Beizenfarbstoffs aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure. D. R.-P. Nr. 94397[3]). — Behandelt man die Dinitroanthrachrysondisulfosäure bei 50 bis 80° mit Zinkstaub und concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die *Hexaoxyanthrachinondisulfosäure* der Patentschrift Nr. 75490[4]). *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure. D. R.-P. Nr. 94399[5]). — Behandelt man die *Dinitroanthrachrysondisulfosäure* mit Ferroacetat oder Ferrooxalat in schwach saurer oder neutraler Lösung, so entsteht ein *Farbstoff*, welcher, in saurer Lösung aufgefärbt und nachträglich mit Fluorchrombeize nüancirt, ein reineres Violett giebt und auch einen geringeren Stickstoffgehalt besitzt, als die *Diamidoanthrachrysondisulfosäure*[6]). *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 90720[7]). — Man erhält den im D. R.-P. Nr. 77721[8]) beschriebenen Farbstoffen ganz ähnliche *Farbstoffe*, wenn man in dem dort beschriebenen Verfahren das Ammoniak durch unsubstituirte Ammoniakbasen, wie Methylamin, Diäthylamin, oder durch aromatische Amine, wie Anilin oder o-Toluidin, ersetzt. *Sd.*

Dieselbe. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Beizenfarbstoffe der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 94125[9]). — Die nach der Patentbeschreibung Nr. 89144[10]) erhaltenen Zwischenproducte liefern bei der Behandlung mit concentrirter Ammoniaklösung bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur blaugrüne *Farbstoffe*, welche mit Chrom gebeizte Wolle grün anfärben. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 18, 484. — [2]) Daselbst 14, 327. — [3]) Daselbst 18, 819. — [4]) Daselbst 15, 589. — [5]) Daselbst 18, 820. — [6]) Daselbst 15, 283; D. R.-P. Nr. 73684. — [7]) Patentbl. 18, 172. — [8]) Daselbst 15, 937. — [9]) Daselbst 18, 801. — [10]) Daselbst 17, 815.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Aminresten in hydrirte Oxyanthrachinone. D. R.-P. Nr. 91149[1]). — Läfst man primäre aromatische Monamine (p-Toluidin) oder Diamine auf Chinizarinhydrür [Leukochinizarin[2])] bei Gegenwart von Borsäure einwirken, so entstehen glatt und quantitativ die in der Patentschrift Nr. 86150[3]) beschriebenen, in charakteristischer Form krystallisirenden, grünen *Farbstoffe.* *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone. D. R.-P. Nr. 91150[4]). — In dem im D. R.-P. Nr. 86150[5]) beschriebenen Verfahren können die daselbst verwendeten Oxyanthrachinone durch ihre Leukoderivate unter gleichzeitigem Zusatz eines Oxydationsmittels ersetzt werden. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 91152[6]). — Die Leukoderivate der Oxyanthrachinone werden mit primären aromatischen Mon- oder Diaminen bei Abschlufs der Luft mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels erhitzt. Die entstehenden *stickstoffhaltigen Leukoderivate* liefern durch Oxydation leicht *Chinizaringrünfarbstoffe*[7]). *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 93223[8]). — Verwendet man bei dem im D. R.-P. Nr. 91152[9]) beschriebenen Verfahren an Stelle der Borsäure als Condensationsmittel Eisessig, Salzsäure, Benzoësäure, oder selbst Schwefelsäure oder Chlorzink, so gelingt es, das Leukooxyanthrachinon mit Aminen (Anilin) auch im Verhältnifs von 1 : 1 Mol. zu condensiren. Die so entstehenden Monoanilide liefern bei weiterer Condensation mit Aminen die Dianilide. Bei der Oxydation der *Monoanilide des Leukooxyanthrachinons entstehen blaue Farbstoffe.* *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 92591[10]). — In Erweiterung des D. R.-P. Nr. 91152[11]) können die *Leukoverbindungen stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthrachinongruppe* auch aus den Oxyanthrachinonen direct gewonnen werden, wenn man die Condensation mit aromatischen Aminen unter gleichzeitigem Zusatz geeigneter Reductionsmittel vornimmt. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 18, 242. — [2]) Daselbst 17, 775. — [3]) Daselbst, S. 256. — [4]) Daselbst 18, 242. — [5]) Daselbst 17, 256. — [6]) Daselbst 18, 227. — [7]) Daselbst 17, 256; D. R.-P. Nr. 86150. — [8]) Patentbl. 18, 562. — [9]) Daselbst, S. 227. — [10]) Daselbst, S. 431. — [11]) Daselbst, S. 227.

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 94396 [1]). — In dem Verfahren der Patentschrift Nr. 92591 [2]) kann das Chinizarin mit gleichem Erfolge durch *1-4-Amidooxyanthrachinon* ersetzt werden. Man kann diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinizarin, oder durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit p-Amidophenol, oder endlich durch Behandeln von α-Nitroanthrachinon mit Schwefelsesquioxyd gewinnen. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Leukosulfosäuren der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 92997 [3]). — Durch Sulfurirung der nach der Patentschrift Nr. 91152 [4]) erhältlichen Leukoverbindungen mit den gewöhnlichen Sulfurirungsmitteln lassen sich die *Sulfosäuren dieser Leukoverbindungen* erhalten. Diese kann man direct im sauren Bade auf der animalischen Faser fixiren und dann durch Oxydation (Chromkali) in die *Farbstoffe* überführen. *Sd.*

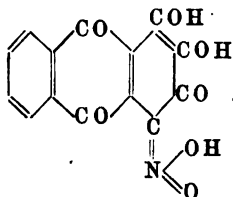
Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren stickstoffhaltiger Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 93310 [5]). — Der durch Sulfuriren des Condensationsproductes von Chinizarin (1 Mol.) und p-Toluidin (2 Mol.) erhältliche *grüne Farbstoff* [6]) läfst sich auch durch Oxydation der *Leukochinizaringrünsulfosäure* [7]) gewinnen. Die Oxydation kann in saurer und alkoholischer Flüssigkeit vorgenommen werden. Auch kann die Sulfurirung der Leukoverbindung und ihre Oxydation in einer Operation ausgeführt werden, indem man die Sulfurirungsschmelze auf 80 bis 100° erwärmt, wobei die Schwefelsäure als Oxydationsmittel dient. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 91508 [8]). — Man läfst Schwefelalkalien (Polysulfide) auf Dinitroanthrachinone oder Diamidoanthrachinone (bezw. die zu letzteren führenden, in Alkali blau löslichen Zwischenproducte) bis zum Eintritt völliger Löslichkeit in Wasser einwirken und fällt aus den blaugrünen oder violettblauen Lösungen die *Farbstoffe* mit verdünnten Säuren aus. Diese Farbstoffe sind in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien und Schwefelalkalien löslich und färben in alkalischer Lösung Baumwolle direct schwarz an. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 18, 836. — [2]) Daselbst, S. 431. — [3]) Daselbst, S. 506. — [4]) Daselbst, S. 227. — [5]) Daselbst, S. 562. — [6]) Daselbst 17, 256; D. R.-P. Nr. 84509. — [7]) Patentbl. 18, 506; D. R.-P. Nr. 92997. — [8]) Patentbl. 18, 275.

Max Bamberger und Fritz Böck. Ueber Nitroverbindungen des Anthragallols [I. Mittheilung][1]. — In auf —18° abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure wurde in kleinen Portionen das Anthragallol mit der Vorsicht eingetragen, dafs die Temperatur des Reactionsgemisches nie über — 15° steigt. Das unterdessen sich ausscheidende dunkelrothe Reactionsproduct wurde, nachdem das Reactionsgemisch die Consistenz eines dickflüssigen Breies angenommen hatte, einige Zeit in der Kältemischung stehen gelassen und schliefslich durch Absaugen auf einem gut gekühlten (— 10°) Trichter gesammelt und zuerst mit gekühltem und mit wenig Salzsäure versetztem Wasser, sodann zwei- bis dreimal mit kaltem, reinem Wasser nachgewaschen. Das Verschwinden der Säure wurde dabei durch das Auftreten der violetten Färbung des Waschwassers angezeigt. Die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknete, hochrothe Substanz besteht aus mikroskopischen, hellgelben, rhombischen Tafeln und feinkörnigem, dunklerem Pulver. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit konnte sie nicht weiter gereinigt werden; sie enthielt noch wahrscheinlich eine bei der Nitrirung entstandene Verunreinigung, welche den Kohlenstoffgehalt um ca. 2 Proc. erniedrigte. Der neue, sehr labile, von den Verfassern als *Pseudonitroanthragallol*, $C_{14}H_7O_5NO_2$, bezeichnete Körper besitzt vielleicht folgende Constitution:



Er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether, Chloroform, Benzol, Xylol mit rother bis gelber, in Alkalien mit grüner Farbe. Er entsteht auch durch trockene Nitrirung von Anthragallol, indem man dieses in feingepulvertem Zustande auf ein sehr grofses Uhrglas in dünner Schichte ausgebreitet über ein grofses, flaches Gefäfs mit rauchender Salpetersäure unter eine Glasglocke auf 24 Stunden hinstellt. Das Pseudonitroanthragallol zersetzt sich durch Kochen mit Wasser unter Entwickelung eines Gasgemisches, bestehend aus 83 Volumenproc. Kohlensäure, 13 Proc. Stickoxyd und 4 Proc. Stickstoff, und Bildung eines bei 224° unter

[1]) Monatsh. Chem. 18, 283—301.

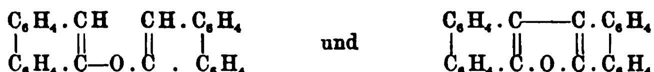
Zersetzung schmelzenden *α-Nitroanthragallols*, $C_{14}H_7O_5NO_2$. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Petroläther-Alkohol gereinigt. Er bildet goldgelbe Krystallfederchen, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. In Alkalien löst sich der Körper grün, in concentrirter Schwefelsäure mit rother bis brauner Farbe. Mit Salpetersäure oxydirt ergiebt die Substanz Phtalsäure, wodurch die Stellung der NO_2-Gruppe in demselben Kern, in welchem die drei Hydroxylgruppen anwesend sind, bewiesen wird. Durch Kochen des Pseudonitroanthragallols mit Alkohol, oder, wenn auch langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt unter Gasentwickelung (ca. 40 Proc. CO_2, 3 Proc. O und 57 Proc. Stickstoff; aufserdem Aethylnitrit) die Bildung einer syrupdicken Flüssigkeit, in welcher ein *β-Nitroanthragallol* auskrystallisirt. Aus Alkohol goldgelbe, lange Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen; wenig löslich in Aether und Benzol, fast gar nicht in Wasser. In Alkalien mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Mit Salpetersäure oxydirt ergiebt es Phtalsäure. Während die Ausbeute an α-Nitroderivat ca. 80 Proc. beträgt, wurden hier im günstigsten Falle nur 30 Proc. des β-Nitrokörpers isolirt. Durch Reduction des α-Nitrokörpers mittelst Schwefelammonium entsteht das entsprechende *α-Amidoderivat*, $C_{14}H_7O_5NH_2$, welches durch successives Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vom Schwefel getrennt und durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt wurde. Sternförmig gruppirte, prismatische Nadeln, in Wasser, Alkohol, Essigäther und Benzol mit rother, in Alkalien mit tief blutrother Farbe löslich. — Analog dargestelltes *β-Amidoderivat* krystallisirte aus Eisessig in kleinen Nädelchen mit grünlichem Metallschimmer; seine Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei α. — Sämmtliche hier beschriebenen Präparate wurden von Prof. Eder spectroskopisch untersucht; am auffallendsten sind die Absorptionsspectra beider Amidoderivate in alkoholischer Lösung, sie bestehen aus drei Absorptionsstreifen in Gelbgrün, Grün und Hellblau. Prof. v. Perger prüfte die Substanzen auf Färbekraft: als Alizarinderivate bilden alle gefärbte Metalllacke. — Durch Kochen des Anthragallols mit Benzoylchlorid wurde ein in Blättchen krystallisirendes *Tribenzoylderivat*, $C_6H_4(CO)_2C_6H(O.C_6H_5CO)_3$, Schmelzp. 207°, dargestellt, welches durch portionsweises Eintragen in rauchende Salpetersäure und Erwärmen auf ca. 55° ein *Nitrotribenzoylanthragallol*, $C_6H_4(CO)_2$ $C_6NO_2(O.C_6H_5CO)_3$, ergab. Es krystallisirt aus Eisessig in gold-

gelben Blättchen, Schmelzp. 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Betreffs der Constitution der beiden Nitroproducte, α und β, sind die Verfasser der Ansicht, dafs diese durch dasselbe Schema $OH:OH:OH:NO_2 = 1:2:3:4$ wiedergegeben wird; die beiden Amidoproducte sind wahrscheinlich identisch. *v. N.*

Francis R. Japp and Alexander Findlay. Phenanthron[1]). — Die Frage, ob dem zuerst von Lachowicz[2]) durch Reduction von Dichlorphenanthron mit Eisen und Essigsäure erhaltenen Phenanthron, welches später von Japp und Klingemann[3]) durch Reduction von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde, die Formel:

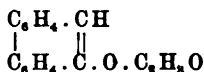


zukommt, wird durch die Untersuchungen der Verfasser dahin beantwortet, dafs dieser Körper sowohl als Keton wie als Phenol reagirt, jedoch vorzugsweise in der letzten Richtung. Unter den Producten der Reduction von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoff finden sich neben Phenanthron:



β-Phenanthryloxyd (Schmelp. 210°) Tetraphenylenfurfuran (Schmelzp. 306°).

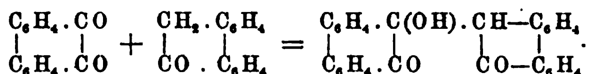
Phenanthron verbindet sich mit 1 Mol., Phenanthryloxyd mit 2 Mol. Pikrinsäure. Erstere Verbindung bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 185°, letztere rothe, rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 148°. Phenanthron oxydirt sich in Lösung an der Luft sehr bald zu einer rothen, bei 156 bis 157° schmelzenden Verbindung von der Formel $C_{28}H_{18}O_3$. Diese wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrenchinon und Phenanthron gespalten, welches letztere, als Phenol reagirend, in Form des Acetats:



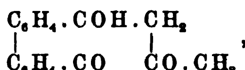
vom Schmelzp. 77 bis 78° erhalten wird. Letzteres läfst sich leichter aus Phenanthron direct darstellen. Die Synthese der Verbindung von der Formel $C_{28}H_{18}O_3$ vollzieht sich leicht beim Zusammenbringen der Lösungen von Phenanthrenchinon und Phenanthron:

---

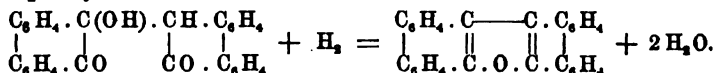
[1]) Chem. Soc. J. 71/72, Nr. 419, S. 1115—1124. — [2]) JB. f. 1883, S. 1012. — [3]) JB. f. 1893, S. 1469.



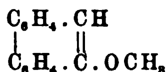
Es liegt also eine Aldolcondensation vor. Das Product ist ein Analogon des Acetonphenanthrenchinons:



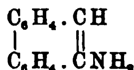
und giebt, wie letzteres durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure das Diphenylenmethylfurfuran liefert, unter gleicher Bedingung Tetraphenylenfurfuran:



Beim Erhitzen von Phenanthron mit Methylalkohol und Schwefelsäure entsteht der Methyläther:



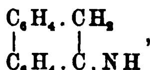
(Schmelzp. 96 bis 97°); beim Erhitzen mit Ammoniak liefert es Phenanthrylamin:



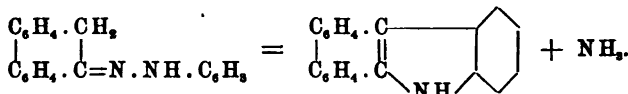
(Schmelzp. 139°) und Diphenanthrylamin:



(Schmelzp. 237°). Beim Kochen mit Salzsäure wird das Phenanthrylamin wieder in Phenanthron übergeführt — eine Reaction, die auf das Vorliegen eines Imids:



schliefsen liefse. Mit Phenylhydrazin reagirt das Phenanthron bei 100° nicht; bei 200° entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{20}H_{13}N$ (Schmelzp. 188 bis 189°), welche Verfasser als 2-3-Diphenylindol ansehen. Wahrscheinlich reagirt das Phenanthron als Keton und das Hydrazon spaltet Ammoniak ab:



Die für die Naphtole charakteristische, beim schwachen Erwärmen ihrer Lösungen in Kalilauge eintretende Blaufärbung wird auch

mit Phenanthron erhalten. Die die Färbung verursachende, in dunkelblauen Nadeln krystallisirende Substanz konnte ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht in reinem Zustande isolirt werden. Die meisten der angegebenen Reactionen sprechen für die Phenolnatur des Phenanthrons, während es die Eigenschaften eines Ketons z. B. zu erkennen giebt durch die beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon eintretende Aldolcondensation. Die beim Erhitzen mit Phenylhydrazin beobachtete Bildung des 2-3-Diphenylenindols beweist wenig, da eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist und das intermediäre Auftreten des Hydrazons nicht constatirt ist. *Th.*

Campher, Terpene.

Cyklische Verbindungen.

Fr. Heusler. Die Terpene[1]). — Es giebt kaum eine Thatsache, welche das unaufhaltsame Fortschreiten chemischer Forschung nach allen Richtungen hin mehr beweist, als das Erscheinen von Monographien. In der vorliegenden, ursprünglich für das neue Handwörterbuch der Chemie bestimmten und dem Begründer der Terpenchemie, O. Wallach, gewidmeten Schrift wird der Versuch einer wissenschaftlichen Systematik der Terpene gemacht. Es bedarf kaum eines Hinweises, dafs bei einem Gebiete, wie die Terpene, welches gegenwärtig in so rascher Entwickelung begriffen ist, der Gegenstand nicht erschöpfend behandelt sein kann, und dafs die aus dem gegenwärtigen Stande der Forschung entwickelten Anschauungen des Verfassers auf Grund neuerer Erfahrungen an manchen Stellen eine Aenderung werden erleiden müssen. Auch die Abgrenzung eines solchen Gebietes ist schwierig. Eine Schilderung der Terpene erweist sich als undurchführbar, wenn nicht auch die verwandten, sauerstoffhaltigen Verbindungen, die Campher u. a., mit in den Bereich der Besprechung gezogen werden. Andererseits sind die Derivate des gewöhnlichen Camphers so zahlreich, dafs Verfasser aus Zweckmäfsigkeitsgründen nicht alle, sondern nur diejenigen aufgenommen hat, die sich durch ihre besonders engen Beziehungen zu den Terpenen dazu empfehlen. Abgesehen hiervon ist jedoch für alle übrigen Terpenabkömmlinge die möglichste Vollständigkeit angestrebt worden. Bleiben die soeben berührten Punkte aufser Betracht, so wird die interessante und sorgfältige Arbeit

[1]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1896, 183 S., gr. 8.

des Verfassers allen Chemikern in vielfacher Beziehung von Nutzen sein, welche sich wissenschaftlich oder praktisch mit der Bearbeitung der Terpene und der Campher beschäftigen.. Die folgende kurze Zusammenstellung möge einen Ueberblick über den Inhalt des Werkes gewähren. Von den Hemiterpenen, C_5H_8, wird nur das Isopren etwas eingehender besprochen. Dann folgen die eigentlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$; dieselben werden in zwei Gruppen getheilt, je nachdem sie eine oder zwei Aethylenbindungen enthalten. Die letzteren, die Limonengruppe, werden als wahre Dihydrocymole aufgefafst, während die anderen, Pinen, Campher und Fenchen, complicirtere Ringsysteme darstellen. Daran reihen sich noch die Reductionsproducte der Terpene, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}N_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Weiter werden die verwandten sauerstoffhaltigen Substanzen, Campher, die Alkohole und die zahlreichen Terpenketone und darauf die Terpenbasen besprochen. In einem Anhange werden die Glieder der Terpengruppe mit offener Kohlenstoffkette, zu welchen das wichtige Geraniol, das Citral, Citronellal u. a. gehören, abgehandelt. Den Schlufs bilden die Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, und die Polyterpene, $(C_5H_8)_x$. Die einschlägige Literatur wird in ausführlichen Uebersichten mitgetheilt. Endlich ist dem Werke noch eine tabellarische Uebersicht über die ätherischen Oele, ihre Bestandtheile, soweit sie bisher bekannt geworden sind, und ihre Eigenschaften angefügt. *Kp.*

A. Ladenburg u. W. Hertz [1]) unterzogen die verschiedenen in der Literatur enthaltenen Angaben über die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung einer kritischen Durchsicht. Nach dieser Kritik, die durch Nachprüfung anderer und das Ergebnifs eigener Versuche gestützt wird, kennen wir bisher kein einwandfreies Beispiel einer synthetisch erhaltenen cyklischen Verbindung, die eine Kohlenstoffbrücke enthielte, ähnlich wie man sie jetzt allgemein im Campher und in verschiedenen Alkaloiden annimmt. *Dd.*

H. Erdmann und E. Erdmann. Ueber Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ [2]). — Das zuerst von H. Erdmann und P. Huth [3]) dargestellte *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$, das in ganz reinem Zustande bei 82,2° schmilzt, zerfällt beim Verseifen mit alkoholischem Kali unter Kohlensäureabspaltung in Diphenylamin und Rhodinol, das sich jedoch von dem ihm beigemengten Diphenylamin nicht vollständig

[1]) Ber. 30, 3043—3045. — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 1—5. — [3]) JB. f. 1896, S. 1500.

trennen läſst. Dagegen läſst sich chemisch reines Rhodinol durch Zersetzen des rhodinolphtalsauren Silbers mit Kochsalzlösung erhalten. Das zunächst entstehende rhodinolphtalsaure Natrium wird mit Alkali gespalten und das zurückgebildete *Rhodinol* mit Wasserdampf übergetrieben. Dasselbe siedet unter 16 mm Druck zwischen 110,5° und 111,0°, die Zusammensetzung stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}O$. Das benutzte rhodinolphtalsaure Silber stammte aus citronellolhaltigem Handelsgeraniol. Reines Rhodinol ist eine sehr angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,8812 bei 16,4°. Es löst wasserfreies Chlorlithium und Chlorcalcium leicht in der Wärme zu Verbindungen, in denen das Rhodinol wahrscheinlich die Rolle des Krystallwassers übernimmt. Die Rhodinol-Chlorcalciumverbindung [1]) krystallisirt beim Stehenlassen, sie wird durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegt, unter Bildung organischer Chlorverbindungen, welche aus dem Rhodinol durch Addition von Salzsäure entstehen und ihm einen sehr unangenehmen, faden Nebengeruch ertheilen. Concentrirte Schwefelsäure wird beim Eintropfen in eine alkoholische Rhodinollösung intensiv orangegelb gefärbt. Dann tritt an der Grenzzone beider Flüssigkeiten eine rothviolette Färbung auf, die beim Mischen verschwindet. Da diese Farbenreaction bei Anwesenheit der kleinsten Mengen Rhodinol ausführbar ist, so läſst sie sich zur vorläufigen Erkennung des Rhodinols in ätherischen Oelen und künstlichen Parfüms verwenden. Der genaue Nachweis des Vorhandenseins des Rhodinols ist jedoch stets durch Darstellung seines charakteristischen Urethans zu führen. *Sc.*

H. Erdmann und P. Huth. Ueber einige charakteristische Derivate des Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$ [2]). — Das zur Darstellung des *Rhodinoldiphenylurethans* [3]) erforderliche Diphenylcarbaminchlorid kann auf zweierlei Weise gewonnen werden. In eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform wird Chlorkohlenoxyd im Ueberschusse eingeleitet, das salzsaure Diphenylamin abgesaugt, aus dem Filtrat das Chloroform gröſstentheils abdestillirt und aus dem Rückstande das Diphenylcarbaminchlorid durch Krystallisation gewonnen. Nach dem zweiten Verfahren entsteht diese Verbindung fast quantitativ, wenn die Lösung von Diphenylamin (250 g) in Chloroform (700 ccm) mit wasserfreiem Pyridin (120 ccm) versetzt und in die auf 0° abgekühlte Mischung Phosgen (147 g) eingeleitet wird. Aus dem nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinter-

[1]) JB. f. 1871, S. 804 (O. Jacobsen). — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 6—27. — [3]) JB. f. 1896, S. 1500 (Erdmann und Huth).

bleibenden Rückstande wird das Diphenylcarbaminchlorid (Schmelzp. 84°) durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in reinem Zustande gewonnen. Das *Rhodinoldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2NCO.OC_{10}H_7$, bildet sich beim Erhitzen von reinem Rhodinol oder citronellolhaltigem Rhodinol mit Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin im siedenden Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt, das zurückbleibende Urethan aus Methylalkohol oder Aethylalkohol umkrystallisirt. Das reine Rhodinoldiphenylurethan krystallisirt in langen, glänzenden, anscheinend sechsseitigen Säulen oder in weifsen, ziemlich derben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82,2°, es ist in Wasser unlöslich, in eiskaltem Weingeist sehr schwer löslich, in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ueberschüssiges Brom führt es, unter Zwischenbildung eines *Dekabromrhodinoldiphenylurethans*, in *Hexabromdiphenylamin* [1]) vom Schmelzp. 218° über. Durch Einwirkung anderer Carbaminchloride auf Rhodinol lassen sich dem Rhodinoldiphenylurethan ähnliche Urethanderivate auffallender Weise nicht darstellen. Nur aus β-Dinaphtylcarbaminchlorid, $(C_{10}H_7)_2N.COCl$ (aus β-Dinaphtylamin, Chloroform und Phosgen in Krystallen vom Schmelzp. 151° erhältlich), überschüssigem Rhodinol und Pyridin läfst sich durch fünfstündiges Erhitzen im Wasserbade *Rhodinoldinaphtylurethan*, $(C_{10}H_7)_2NCO.C_{10}H_{17}O$ (vom Schmelzp. 105 bis 107°) erhalten [2]). — Das Diphenylcarbaminchlorid ist ein eigentliches Sonderreagens zur Charakterisirung des Rhodinols, da *Linalool*, *Terpineol* und *Amylenhydrat* mit ihm kein Urethan bilden. Aus *Citronellol*, *Diphenylcarbaminchlorid* und *Pyridin* läfst sich jedoch ein nichtflüchtiges *Oel* von der Formel $C_{23}H_{29}NO_2$ gewinnen. Bei Gegenwart des indifferenten Pyridins lassen sich die einfachen Säureester des Rhodinols, die bisher zum Theil gar nicht erhalten werden konnten, leicht gewinnen. So entsteht *Rhodinolbenzoylester* beim Eintropfen von Benzoylchlorid in eine gekühlte Mischung von Rhodinol und Pyridin als ein farbloses Oel, das unter 12 mm Druck bei 194 bis 195° destillirt. Zur Darstellung der *Rhodinolphtalsäure*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOH$, wird Rhodinol (10 ccm) mit feingepulvertem Phtalsäureanhydrid (8,6 g) unter Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Längeres Erhitzen, sowie die Verarbeitung gröfserer Mengen Rhodinol ist zu vermeiden. Das Reactionsproduct wird

---

[1]) JB. f. 1875, S. 683. — [2]) Die Verfasser beschreiben auch die Darstellung folgender noch nicht bekannter Verbindungen: *p-Ditolylcarbaminchlorid*, $(CH_3.C_6H_5)_2NCOCl$, vom Schmelzp. 103°, und *Phenylbenzylcarbaminchlorid*, $C_6H_5CH_2(C_6H_5)N.COCl$.

durch kurze Behandlung mit Wasserdampf von unverändertem Rhodinol befreit, die zurückbleibende Estersäure mit heifsem Wasser gewaschen und durch Umwandlung in ihr Natronsalz und Ausäthern von den geringen Mengen neutralem Ester, den sie enthält, befreit. Das Natronsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt, die ölige Rhodinolphtalsäure mit etwas Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die reine Rhodinolphtalsäure als ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses, auch in heifsem Wasser fast ganz unlösliches Oel von scharfem, bitterem Geschmack. Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird die Säure leicht aufgenommen. Die Rhodinolphtalsäure röthet Lackmus und zersetzt Carbonate unter Aufbrausen. *Rhodinolphtalsaures Silber*, $C_{18}H_{21}O_4Ag$, fällt auf Zusatz von Normalsilbernitratlösung zu der mit Weingeist verdünnten Lösung von Rhodinolphtalsäure in Ammoniak als zunächst weicher, bald zu einem Krystallbrei erstarrender Niederschlag aus. Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung wird das Silbersalz in warmem Benzol gelöst und zu dem Filtrate lauwarmer Methylalkohol gesetzt. Der entstehende Krystallbrei wird abgesaugt und getrocknet. Das rhodinolphtalsaure Silber krystallisirt in weifsen, bei 133° schmelzenden, nicht sehr lichtempfindlichen Prismen. — *Rhodinolphtalsäure-Methylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COO.CH_3$, bildet sich sofort beim Eingiefsen von Jodmethyl in eine Lösung von rhodinolphtalsaurem Silber in Benzol. Der Ester addirt leicht Brom, das gebildete Tetrabromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. — *Rhodinolphtalsäure-Aethylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf in absolutem Alkohol vertheiltes rhodinolphtalsaures Silber. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt der Aethylester als ein schwach gelbes Oel von honigartigem Geruche, das sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren läfst, sondern sich hierbei unter Bildung von Phtalsäure zersetzt. — *Rhodinolphtalsäure-Benzylester*, $C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOCH_2C_6H_5$, läfst sich durch kurzes Erwärmen einer Mischung von Benzylchlorid mit einer Lösung von rhodinolphtalsaurem Silber in Benzol erhalten. Aus dem Filtrate werden Benzol und unverändertes Benzylchlorid mittelst Wasserdampfes abgetrieben, der zurückbleibende Ester wird mit verdünnter Potaschelösung gewaschen und dann mit Aether aufgenommen. Der nach dem Entfernen des Aethers hinterbleibende Benzylester ist ein fast farbloses Oel, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit stark orangegelber Farbe auflöst, beim

Erhitzen mit Anilin auf 140 bis 150° *Phtalanil*[1]) liefert und 4 Atome Brom addirt. *Se.*

H. Erdmann und P. Huth. Ueber Vorkommen und Nachweis des Rhodinols, $C_{10}H_{17}OH$, in ätherischen Oelen[2]). — Zum Nachweise des *Rhodinols* in ätherischen Oelen und Kunstproducten der Terpeninindustrie empfiehlt es sich, 1 g der zu prüfenden Substanz mit 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin zwei Stunden lang im siedenden Wasserbade zu erhitzen, das Reactionsproduct mit Wasserdampf abzublasen, den beim Erkalten erstarrenden Rückstand abzufiltriren, aus Alkohol umzukrystallisiren, das so gewonnene Rhodinoldiphenylurethan zu trocknen und zu wiegen. Es lassen sich so 10 Proc. Rhodinol im *Linalool* leicht erkennen, schwieriger ist der Nachweis von so wenig Rhodinol im *Citronellol*, da zunächst anscheinend eine niedrig schmelzende Molekularverbindung von Rhodinoldiphenylurethan mit Citronelloldiphenylurethan entsteht, aus der sich erstere Verbindung nur durch häufiges Umkrystallisiren in reinem Zustande gewinnen läfst. Richtig schmelzendes *Rhodinoldiphenylurethan* konnte (unter Anwendung von 5 ccm Oel, 6,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 3,5 ccm Pyridin) aus folgenden natürlichen ätherischen Oelen gewonnen werden: türkisches und deutsches Rosenöl, französisches und syrisches Geraniumöl, Réunion-Geraniumöl, Gingergrasöl, Citronellöl, türkisches Palmarosaöl, Neroliöl bigarade und portugiesisches Neroliöl. Das aus Rosenöl, insbesondere aus dem Rosenöl von Grasse gewonnene Rohurethan schmilzt auffallend niedrig (bei 40 bis 42°). Möglicher Weise sind daher im Rosenöl aufser Rhodinol und Citronellol noch geringe, aber wechselnde Mengen eines dritten Alkohols, der ebenfalls ein krystallisirtes Diphenylurethan zu bilden vermag, enthalten. — Das Rhodinol aus Réunionöl ist stärker mit Citronellol verunreinigt, wie das aus französischem Geraniumöl. — Die Rhodinolsorten des Handels enthalten nicht unbedeutende Antheile verschiedenartiger Beimengungen, welche auf ihren Geruch von aufserordentlich grofsem Einflusse sind. Das Geraniol von Schimmel u. Co. enthält ein stark chlorhaltiges Oel, das ihm einen eigenthümlich faden Geruch verleiht. Auch das Handelsrhodinol der Société chimique des Usines du Rhône enthält aufser Rhodinol eine ziemlich grofse Menge einer Beimengung, welche ihm eine gröfsere Haltbarkeit, ein niedrigeres specifisches Gewicht und einen etwas süfseren Geruch verleiht. Aus einem flüssigen Nebenproduct, das bei

---

[1]) JB. f. 1880, S. 724. — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 27—42.

Verarbeitung von etwa 1 kg Handelsrhodinol auf Rhodinolurethan erhalten worden war, konnte Citronellol, $C_{10}H_{19}.OH$, als ein schwach süfslich riechendes Oel vom Siedep. 124 bis 127° (27 mm Druck) erhalten werden. Dieses Citronellol war mit dem nach Dodge[1]) durch Reduction von Citronellaldehyd gewonnenen *Citronellolalkohol* identisch. Das Citronellol verhält sich gegen Phtalanhydrid ebenso, wie das Rhodinol. Die *Citronellolphtalsäure*, $C_{10}H_{19}O.COC_6H_4COOH$, bildet sich analog der Rhodinolphtalsäure, sie ist jedoch beständiger wie diese, ihr Silbersalz schmilzt niedriger wie das rhodinolphtalsaure Silber, ihr Benzylester addirt nur 2 Atome Brom. *Citronellolphtalsaures Silber*, $C_{10}H_{19}O.COC_6H_4COOAg$, kann durch Fällen seiner Lösung in Benzol mittelst Methylalkohol in Prismen vom Schmelzp. 120 bis 124° gewonnen werden. *Citronellolphtalsäure-Methylester*, $C_{10}H_{19}O.CO C_6H_4COOCH_3$, ist ein dicker, farbloser Syrup, aus dem sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° *Phtalamid* bildet. *Citronelloldiphenylurethan*, $(C_6H_5)_2N.COOC_{10}H_{19}$, entsteht beim zweistündigen Erhitzen von 1 g Citronellol, 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin im siedenden Wasserbade als ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel. *Se.*

H. Erdmann. Bemerkungen zu vorstehenden Abhandlungen[2]). — Aus diesen „Bemerkungen“ ist hervorzuheben, dafs dem von Tiemann und Schmidt[3]) zuerst im bulgarischen Rosenöl aufgefundenen *Citronellol*, dem ständigen Begleiter des *Rhodinols*, die Qualität eines Parfüms nicht zukommt. Das Citronellol schützt das Rhodinol im Rosenöl und in dem Handelsrhodinol vor zu rascher Verharzung. Erdmann schlägt vor, den von Poleck und Eckart zuerst in dem Rosenöl nachgewiesenen Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, der diesem Oele seinen charakteristischen Geruch verleiht, in Zukunft allgemein als *Rhodinol* zu bezeichnen. *Se.*

J. Bertram und E. Gildemeister. Die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele[4]). — Der Inhalt dieser Mittheilung besteht in einer Berichtigung einzelner Angaben, welche in den Abhandlungen von Erdmann und Huth[5]) über das Rhodinol und seine Abkömmlinge enthalten sind. Aus der von A. Jacobsen[6]) entdeckten Chlorcalciumverbindung des Rhodinols läfst sich nach Bertram und Gildemeister ein *Geraniol*

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2127; f. 1890, S. 2211 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] **56**, 44—47. — [3]) JB. f. 1896, S. 1492. — [4]) J. pr. Chem. [2] **56**, 506—514. — [5]) Dieser JB., S. 2226—2230. — [6]) JB. f. 1871, S. 804.

(*Rhodinol* von Erdmann und Huth) abscheiden, welches keine Spur Chlor enthält. Das reine *Geraniol* [*Rhodinol*] [1]) siedet unter 18 mm Druck bei 121°. Das „*Geraniol*“ der Firma Schimmel u. Co. ist, im Gegensatze zu den Angaben von Erdmann und Huth, vollständig chlorfrei; auch enthält das Handelsgeraniol kein Citronellol. Den Vorschlag Erdmann's, den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ in Zukunft nicht mehr *Geraniol*, sondern *Rhodinol* zu nennen, halten Bertram und Gildemeister nicht für zweckmäfsig, sie wollen vielmehr die Bezeichnung *Geraniol* für diesen Alkohol beibehalten wissen. *Se.*

Th. Poleck. Zur Rhodinolfrage [2]). — Der Verfasser giebt eine geschichtliche Darstellung der Arbeiten, welche sich auf die Gewinnung des *Rhodinols* [3]) aus Rosenöl beziehen, und verwahrt sich dagegen, dafs der von ihm und Eckart für den Hauptbestandtheil des Rosenöls gewählte Name „*Rhodinol*“ durch „*Geraniol*“ ersetzt werde [4]). *Se.*

Heine u. Co. in Leipzig. Verfahren zur Darstellung eines neuen Terpenalkohols, Reuniol genannt, aus Réunion-Geraniumöl. D. R.-P. Nr. 93 538 [5]). — Das aus Réunion-Geraniumöl und Camphersäureanhydrid bei 140° erhaltene Reactionsproduct wird mit Wasserdampf behandelt. Hierbei hinterbleibt der schwer flüchtige Camphersäureester eines (neuen?) Terpenalkohols, aus dem durch Verseifen und Rectificiren mit Wasserdampf das Reuniol selbst gewonnen wird. Der Siedepunkt des Reuniols ist 226°, es bildet, im Gegensatze zum Rhodinol und Geraniol [6]), mit Chlorcalcium keine krystallinische Verbindung. *Se.*

L. F. Kebler. Essigsäureanhydrid in der Oelanalyse und Modification der Methode der Mentholbestimmung in Pfefferminzöl [7]). — Das Gesammtmenthol wird mit Essigsäureanhydrid acetylirt und die Verseifungszahl des Productes bestimmt, andererseits wird durch Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl das als Ester vorhandene Menthol eruirt. Pfefferminzöl soll bei 15° die Dichte 0,9065 bis 0,9147 zeigen, zwischen 200 und 230° kochen, 3 bis 16 Proc. Menthol verestert und 30 bis 80 Proc. frei enthalten. *Bl.*

---

[1]) Bertram und Gildemeister bezeichnen den von Erdmann und Huth *Rhodinol* genannten Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ stets als *Geraniol*. — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 515—519. — [3]) JB. f. 1863, S. 546, 548 (Geraniol); f. 1890, S. 2211 (Geraniol), 2213 f.; Ber. 23, 3554; Arch. Pharm. 229, 355, 369; Compt. rend. 117, 1092; J. pr. Chem. [2] 48, 293; 49, 185; 50, 472; 53, 42. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 18, 574. — [6]) Reuniol und Rhodinol sind nach Erdmann identisch, vgl. diesen JB., S. 2229. — [7]) Amer. J. Pharm. 69, 189—195; Ref.: Amer. Chem. Soc. J. 19 87.

H. Erdmann. Notiz über die Darstellung des Mentholcarbonats [1]). — Menthol (30 g) wird in Chloroform gelöst, mit Pyridin (25 ccm) versetzt und dem gekühlten Gemische eine Lösung von Phosgen (10 g) in Chloroform langsam zugesetzt. Nach eintägigem Stehen wird das Product mittelst Wasserdampfes vom Pyridin und von etwas unverändertem Menthol befreit und das zurückbleibende *Mentholcarbonat* [2]) durch Waschen mit heifsem Wasser und Umkrystallisiren aus viel heifsem Alkohol gereinigt. Es bildet dann lange, weifse, bei 105° schmelzende Prismen. *Se.*

S. Tolloczko. Zur Structur der Terpene und verwandter Verbindungen (Abhandl. IV). XI. Ueber Oxydation des Menthomenthens [3]). — Die vom Verfasser bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol (Ber. 27, 1636) neben einer niedrig siedenden erhaltene Fraction vom Siedep. 210° bis 300° wird genauer beschrieben. Sie zerfällt beim Destilliren in zwei Fractionen vom Siedep. 184 bis 187° und bis 270°. Erstere besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$, der bei 190 bis 191° siedet, bei 20° die Dichte 0,8814 und einen Refractionscoëfficienten (bei 22°) = 1,4841 besitzt. Er ist geruchlos und optisch inactiv, entwickelt bei der Einwirkung von Brom Bromwasserstoff und wird nur schwer von Kaliumpermanganat angegriffen. Als der Verfasser die beim Menthol studirte Einwirkung von Schwefelsäure auf das Borneol übertrug, erhielt er: 1. Sulfoisocymolsäure, 2. bei 162 bis 168° siedende, Brom nicht entfärbende Producte; 3. eine höher siedende, selbst im Vacuum schwer destillirbare Flüssigkeit. *Br.*

N. M. Kizner. Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf l-Brommenthylamin in Gegenwart von Alkali [4]). — Wird das durch Einwirkuug von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali auf l-Brommenthylamin erhaltene Reactionsproduct angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, so bleibt im Rückstande das schon früher vom Verfasser aus Silberoxyd und Brommenthylamin erhaltene Menthylhydrazon; im Destillat fanden sich vor: 1. Menthen, 2. ein Körper, welcher beim Acetyliren einen Ester liefert; letzterer siedet bei 215 bis 227°, hat ein spec. Gew. = 0,8999 (20°) und zeigt eine Drehung $[\alpha]_D = -50,26°$; verseift man ihn, so erhält man nach Vorbehandeln mit metallischem Natrium rechtsdrehendes Menthen vom Siedep. 165 bis 172°, und als Hauptproduct eine bei 200 bis 210° siedende Substanz vom spec. Gew. 0,8597 (20°),

[1]) J. pr. Chem. [2] 56, 43. — [2]) JB. f. 1886, S. 1669 (Arth). — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 39—63; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 105. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 24—25; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1069.

deren Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -27{,}56^0$; Verfasser fafst sie als Terpan-(4)-ol auf. Nebenbei entsteht noch Menthol. Es scheinen also bei dieser Reaction dieselben Körper zu entstehen, wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Menthylamin. *Br.*

E. Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe [VI. Abhandlung][1]. — *Menthol und Reduction des Menthons.* Verfasser giebt eine Uebersicht über die Zahl der möglichen stereoisomeren Menthole, von denen bei der Reduction des Menthons alle acht entstehen können, und berichtet dann: 1. *Ueber Eigenschaften und einige Derivate des natürlichen l-Menthols.* Menthol, Schmelzp. 43°, Siedep. 211 bis 213°, $[\alpha]_D = -49{,}3^0$, in 20 proc. alkoholischer Lösung, $[\alpha]_D = -50{,}7^0$ in 10 proc. Lösung, giebt beim Erhitzen mit molekularen Mengen Natrium auf 200° in Wasserstoffatmosphäre das an der Luft leicht veränderliche Mentholnatrium. Der Benzoylester, erhalten durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf 200°, oder mit Benzoësäureanhydrid auf 160 bis 170°, schmilzt bei 54,5°. $[\alpha]_D = -90{,}72^0$ in 20 proc. alkoholischer Lösung. Der Stearinester, dargestellt durch Erhitzen von Menthol mit Stearinsäureanhydrid, schmilzt bei 39°. Das Stearinsäureanhydrid wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf in Benzol suspendirtes stearinsaures Natrium erhalten. 2. *Ueber die Trennung von Menthol und Menthon.* Das Menthon läfst sich durch Oximiren und Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernen, in gleicher Weise auch aus ätherischen Oelen ausziehen. 3. *Ueber Verfahren zur Reduction.* a) Bei Gegenwart von Alkohol geben sowohl l- wie r-Menthon durch metallisches Natrium in Siedehitze reducirt ein linksdrehendes Mentholgemisch — $[\alpha]_D = -24{,}5$ bis $-27{,}1^0$ —, welches aus natürlichem l-Menthol und dessen Isomeren besteht. b) Bei Abwesenheit von Alkohol, bezw. von Lösungsmitteln, welche mit Natrium nascirenden Wasserstoff liefern, entsteht neben den verschiedenen Mentholen ca. 2 Proc. Menthonpinakon, $C_{20}H_{38}O_2$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in rechteckigen Tafeln, welche bei 94° schmelzen; $\alpha_D = -48^0$ bei 20° in 5 proc. alkoholischer Lösung. Aus dem in verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Mentholgemisch wurde durch Ueberführen in den Benzoësäureester das natürliche l-Menthol — Schmelzp. 43° — und das schwach rechtsdrehende Isomenthol — Schmelzp. 78 bis 81°, $[\alpha]_D = +2{,}03^0$ — gewonnen. Letzteres giebt mit Chromsäuregemisch ein r-Menthon, dessen Drehung — $[\alpha]_D = +30{,}2$ bis $35{,}1^0$ — stärker ist wie die des durch Ein-

[1]) J. pr. Chem. 55, 14—31.

wirkung von Schwefelsäure erhaltenen r-Menthons, während es sich bei der Behandlung mit Hydroxylamin wie dieses verhält. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob in dem Isomenthol eine einheitliche Substanz vorliegt oder ob eine weitere Trennung in Isomere möglich ist. *Kl.*

K. Slavinsky. Einwirkung von Chinolin auf Menthylchlorid [1]). — Bei der Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf Menthylchlorid bleibt ein Drittel der Substanz unverändert. Das gebildete Menthen, $[\alpha]_D = + 53{,}52^0$, siedet bei 167 bis 168°; das rückständige Chlorid, $[\alpha]_D = + 51{,}57$, bei 91 bis 93° unter 13,5 mm Druck, während das angewandte Menthylchlorid bei 87 bis 90° siedete. Bei der Einwirkung von Chinolin verliert das durch Aetzkali nicht angegriffene Chlorid leicht Chlorwasserstoff und giebt einen unter 754 mm Druck bei 167 bis 168,5° siedenden Kohlenwasserstoff, dessen specifische Drehung $= + 35{,}24$ ist. Dieses zeigt, dafs das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol entstehende Product ein Gemenge von wenigstens zwei isomeren Chloriden ist, von denen das durch Alkali nicht zersetzbare ein secundäres, da das Molekül des tertiären kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. *Kl.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele [38. Abhandlung] [2]). — *Ueberführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe.* Verfasser hat die Arbeit unternommen, um die Constitution der von ihm [3]) aus Menthonoxim dargestellten Verbindungen, welche grofse Aehnlichkeit mit den Derivaten des Citronellals [4]) zeigen, festzustellen. Menthonensäure (Decylensäure), $C_9H_{17}CO_2H$, aus Menthonitril wurde erhalten durch Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali auf 120° und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedep. 257 bis 261°, spec. Gew. = 0,918 und $n_D = 1{,}45109$ bei 20°. Zur Feststellung der Lage der Aethylenbindung wurde die Säure mit Permanganat zu einer Bioxysäure und diese weiter mit Chromsäure oxydirt [5]). Die erhaltene zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$ schmilzt bei 81 bis 84° und ist sehr wahrscheinlich β-Adipinsäure. Wie früher dargelegt [6]), kann bei der Aufspaltung des Menthonringes die Sprengung zwischen C_2 und C_3 oder zwischen C_3 und C_4 erfolgen. In ersterem Falle müfste Isopropylbernsteinsäure, in letzterem β-Methyladipinsäure entstehen. Die Ringsprengung ist also zwischen C_3 und C_4

---

[1]) Bull. soc. chim. **18**, 722 (Ref.). — [2]) Ann. Chem. **296**, 120—133. — [3]) Daselbst **278**, 302. — [4]) Daselbst, S. 321. — [5]) Ber. **29**, 908. — [6]) Ann. Chem. **278**, 320.

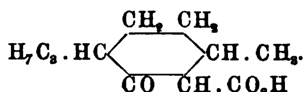
erfolgt, damit auch bewiesen, dafs die Constitution der Menthonensäure und ihrer Abkömmlinge dieselbe ist, welche von Tiemann und Schmidt für Citronellasäure und deren Derivate angenommen wurde[1]). Die beiden Nitrile des Menthons und des Citronellals, sowie die daraus dargestellten Verbindungen zeigen in ihrem Verhalten zwar eine aufserordentliche Aehnlichkeit, jedoch keine vollständige Uebereinstimmung. Bei den Nitrilen könnten die nicht sehr bedeutenden Unterschiede durch geringe Verunreinigungen bedingt sein, deshalb wurden dieselben in die gut krystallisirenden Säureamide übergeführt und zwar durch Kochen mit concentrirter Lösung von Natriumäthylat. Beide zeigen denselben Siedep. — 165 bis 167° bei 12 mm Druck —, dagegen Menthonsäureamid den Schmelzp. 104 bis 105°, $\alpha_D = +0^0 25{,}6'$, Citronellasäureamid den Schmelzp. 82 bis 83°, $\alpha_D = +0^0 24{,}8'$. Die aus den beiden Säuren durch Erhitzen ihrer Ammoniaksalze dargestellten Amide zeigen dieselben Eigenschaften, wie die aus den Nitrilen gewonnenen. Das Verhalten beider Säuren läfst nun trotz dieses Unterschiedes auf gleiche Structur schliefsen, die Unterschiede könnten dadurch bedingt sein, dafs die Stelle der Aethylenbindung in Menthonen- und Citronellasäure doch verschieden ist und dafs bei der einen Säure im Augenblicke der Oxydation eine Bindungsverschiebung eintritt. Decylsäure aus Menthonoxim, $C_{10}H_{20}O_2$, dargestellt durch Erwärmen von 10 g Menthonoxim mit 10 g Kalihydrat und 2 ccm Wasser auf 220 bis 230°, ist gesättigt, siedet bei 249 bis 251°, $\vartheta = 0{,}905$, $n_D = 1{,}4373$. Neben derselben scheint bei der Reaction noch eine Oxydecylsäure zu entstehen. Das Decylsäureamid ist dem Menthonsäureamid sehr ähnlich und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich dadurch, dafs seine Lösung verdünnte Permanganatlösung nicht entfärbt. Die Constitution der Säure dürfte durch die Formel $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CO_2H$ auszudrücken sein. *Menthocitronellol und Menthoxyhydrocitronellol.* Das Menthocitronellol, gewonnen durch Umsetzung von Menthoxylamin mit salpetriger Säure[2]), mufs dieselbe Zusammensetzung haben, welche Tiemann dem natürlichen Citronellol zuschreibt, nämlich $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2CH_2OH$, vorausgesetzt, dafs bei der Reaction keine Bindungsverschiebung eingetreten. Das aus dem Oxyhydromenthonylamin gewonnene Glycol, $(CH_3)C(OH).CH_2.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, welches als ein Oxyhydrocitronellol bezeichnet werden darf, ist ein zähflüssiges Oel, welches bei 19 mm Druck

---

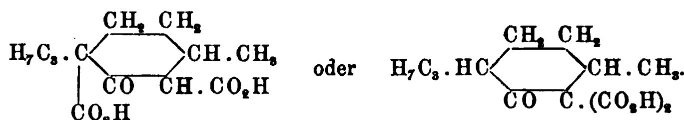
[1]) JB. f. 1896, S. 1492. — [2]) Ann. Chem. 278, 316.

zwischen 153 bis 156° siedet, sich gegen Permanganat gesättigt verhält und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Menthocitronellol übergeht. Menthocitronellal, $C_9H_{17}COH$, dargestellt durch Oxydation des Menthocitronellols mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung, ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet bei gewöhnlichem Druck um 200°, bei 16 mm Druck zwischen 86 und 88°, $\vartheta = 0{,}8455$, $n_D = 1{,}43903$ bei 20°. Mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin condensirt, entsteht eine bei 214 bis 215° schmelzende Verbindung; das Semicarbazon schmilzt bei 89°, ist optisch inactiv und dem aus natürlichem Citronellal dargestellten sehr ähnlich. Es bleibt noch ungewifs, ob das künstliche und das natürliche Citronellal in jeder Hinsicht identisch sind. *Kl.*

G. Oddo. Untersuchungen über das Menthon. I. Ueber Menthonmono- und -dicarbonsäure [1]). — Bei der Einwirkung von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Menthon in absolutem Aether tritt zuerst eine heftige Reaction auf, jedoch wird selbst bei längerem Kochen das Natrium erst ganz verbraucht, wenn noch $^1/_5$ Mol. Menthon hinzugefügt wird. Wird das Product bei niederer Temperatur mit Kohlensäure behandelt, so erhält man neben der Menthondicarbonsäure Brühl's [2]) eine bisher nicht bekannte Menthonmonocarbonsäure, $C_{10}H_{17}O.CO_2H$. Dieselbe verhält sich wie die Acetessigsäure und hat ohne Zweifel die Constitution



Mit Eisenchlorid giebt sie die für β-Ketonsäuren charakteristische violette Färbung, reagirt mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, giebt einen in Alkali löslichen Ester und mit Natriumnitrit Isonitrosomenthon, ähnlich der Bildung des Isonitrosocamphers aus Camphocarbonsäure [3]). Auch mit Diazoniumverbindungen reagirt die Menthonmonocarbonsäure. Die Dicarbonsäure entspricht einer der Formeln

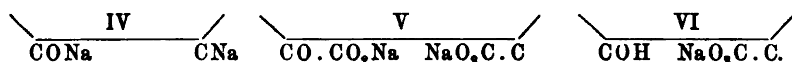


[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 97—116. — [2]) Chem. Soc. J. 41, 50. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 85.

Sie reagirt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, dagegen nicht mit Eisenchlorid. Für die erstere Formel spricht, dafs die Säure mit Natriumnitrit eine weifse Verbindung giebt, welche, gleich dem Isonitrosoaceton, in Alkali mit gelber Farbe löslich ist und dafs ihr neutrales Natriumsalz mit 4 Mol. Diazobenzolchlorid reagirt. Die Menthonmonocarbonsäure kann nach Ansicht des Verfassers auf zwei Arten entstanden sein: erstens aus einer Mononatriumverbindung I über eine labile Form II und Uebergang in die stabile Form III,



zweitens aus einer Dinatriumverbindung IV, welche das Natriumsalz der Dicarbonsäure V bildet, woraus durch Einwirkung von Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure die labile Form VI entsteht, welche wiederum in die stabile Form III übergeht,



Experimenteller Theil. Das Product der Einwirkung von 8 g Natrium auf 61 g Menthon in Aetherlösung wird unter Kühlung mit Kohlensäure behandelt, die gelatinöse Masse mit 1 kg zerstofsenem Eis versetzt und nochmals ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet, bis Alles gelöst ist. Die ätherische Lösung enthält neben unverändertem Menthon Menthol und wahrscheinlich Menthopinakon. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge der Menthonmono- und -dicarbonsäure ab, welches durch Ligroin, worin die Monocarbonsäure löslich ist, getrennt wird. Die Menthonmonocarbonsäure ist ein dickes, farb- und geruchloses Oel, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol und noch weniger in Ligroin. Die Säure zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf ca. 100°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Menthon zurückgebildet. Das durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Monocarbonsäure erhaltene Isonitrosomenthon löst sich in Alkali mit der für die Isonitrosoverbindungen charakteristischen gelben Färbung und wird durch Zink in essigsaurer Lösung zu Menthonamin reducirt. Letzteres giebt ein aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirendes, bei 181 bis 183° schmelzendes Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz bei 175 bis 180° schmilzt unter Bildung von Platinsalmiak und Thymol. Verfasser findet, dafs die Menthondicarbonsäure bei 140 bis 141° schmilzt, während Brühl 128,5° fand. Mit 4 Mol. Diazo-

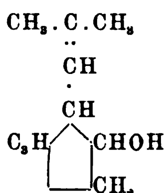
benzolchlorid giebt dieselbe eine Verbindung in rothen, bei 126 bis 128° schmelzenden Krystallen. *Kl.*

Ferd. Tiemann u. R. Schmidt. Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal[1]). — Die Verfasser hatten früher[2]) gefunden, dafs Citronellal sich durch Essigsäureanhydrid in einen dem Pulegol ganz ähnlichen, vorläufig Isopulegol genannten Körper und in das zugehörige Keton überführen läfst. Beide Verbindungen hatten fast gleichen Geruch, dieselben Volumgewichte, drehten polarisirtes Licht in gleichem Sinne und lieferten Derivate, wie Oxime, Semicarbazone, von nahezu denselben Schmelzpunkten. Durch Einwirkung von Permanganat oder Ameisensäure entstand dieselbe α-β-Methyladipinsäure resp. Methyl-1-cyklohexanon-5. Jedoch Verschiedenheiten folgender Art verbieten, das natürliche Pulegol mit Isopulegol zu identificiren. Isopulegol läfst sich auf dem angedeuteten Wege immer leicht rein erhalten, Pulegol dagegen nicht. Isopulegon wird leicht durch Oxydation aus Isopulegol erhalten, ist aber mittelst der Bisulfitverbindung nicht rein abzuscheiden, das aus Poleyöl erhaltene Pulegon gewinnt man auf diesem Wege leicht rein. Der Siedepunkt des Pulegol liegt bei 108 bis 110° (14 mm Druck), der des Isopulegols bei 91° (13 mm Druck); derjenige des Pulegons bei 99 bis 101° (14 mm Druck), der des Isokörpers bei 90° (12 mm Druck). Während Pulegon und Pulegol leicht zu Menthol zu reduciren sind, ist dies bei den Isokörpern noch nicht gelungen. Das normale Oxim des Pulegons schmilzt nach Wallach bei 118 bis 119° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, dasjenige aus Isopulegon bildet jedoch vielmehr ein Gemisch von zweien, einem flüchtigen bei 120 bis 121° und einem nicht flüchtigen bei 134° schmelzenden Oxim. Das Wallach'sche Oxim ist jedoch mit dem niedrig schmelzenden nicht identisch, da ein Gemenge beider viel tiefer schmilzt. Ein um die Elemente des Wassers reicheres Oxim, wie es Beckmann und Pleifsner[3]) gefunden haben, konnte aus Isopulegon nicht erhalten werden. Auch die Semicarbazone der beiden Pulegone müssen trotz des gleichen Schmelzpunktes von 172 resp. 173° verschieden sein, da ein Gemenge beider ebenfalls viel niedriger schmilzt. Man mufs daher diese Körper als verschiedene chemische Individuen auffassen. Die Ueberführung des Isopulegons in Pulegon ist den Verfassern gelungen durch Schütteln mit einer 5 proc. Lösung Barythydrat 50 bis 60 Stunden lang oder durch Stehenlassen von Isopulegon (1 Thl.) mit 20 Thln. 5 proc.

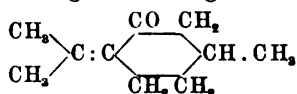
---

[1]) Ber. 30, 22—32. — [2]) JB. f. 1896, S. 1492. — [3]) JB. f. 1891, S. 2243.

Barytlösung und 20 Thln. Alkohol während der gleichen Zeit. Das so vollständig umgewandelte Pulegon siedet jetzt bei 99 bis 103° und 15 mm Druck und liefert nun das Beckmann'sche, um 1 Mol. Wasser reichere Oxim vom Schmelzp. 147°, desgleichen wurde aus dem so umgewandelten Pulegon leicht die Bisulfitverbindung erhalten, die die Isoverbindung nicht liefert. — Zur Erklärung der vorliegenden Isomerie ziehen Verfasser die Möglichkeit heran, dafs Citronellal sich zunächst zu einem Fünfring, dem Isopulegol, zusammenzieht von der Formel:



dessen zugehöriges Keton, das Isopulegon, sich dann durch chemische Agentien unter Ringerweiterung in das Pulegon umlagert:



und daher dieselben Abbauproducte liefert wie Pulegon selbst. Analoga für diese Fünfringbildung sind mehrere bekannt, wie das Adipinketon von Wislicenus und Hentzschel und dessen Methylderivat (Methylcyklopentanon) vom Siedep. 142°. Das diesem isomere Cyklohexanon Baeyer's siedet bei 152°, was auch damit übereinstimmt, dafs Pulegon als Sechsring höher siedet als der Fünfring Isopulegon. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange. — Bei Gelegenheit obiger Untersuchungen wurde auch eine zweckmäfsige Darstellung des Isopulegols gefunden. Citronellal (150 g) wird mit Essiganhydrid (100 g) 20 Stunden lang bei 160 bis 180° digerirt. Man nimmt dann im Alkohol auf, macht alkalisch und treibt das Isopulegol mit Dampf über. Ausbeute 60 Proc. des Gewichtes an Citronellal. Die Verbindung wird mittelst Ueberführung in ihren sauren Phtalsäureester gereinigt. Der Alkohol ist nascirendem Wasserstoff gegenüber beständig, Siedep. 91° bei 12 mm. Polarisation = —2° 40'. Das zugehörige Keton, das Isopulegon, wurde schliefslich auf folgendem Wege erhalten: Man oxydirt 100 g in Wasser emulsionirtes Isopulegol durch allmähliches Zusetzen einer heifsen Lösung von Kaliumbichromat (150 g), concentrirter Schwefelsäure (200 g) und Wasser (600 g) während 30 Minuten und treibt dann das Keton rasch ab. Zur

Reinigung stellt man daraus das Semicarbazon dar, das nach Umkrystallisiren aus Benzol in ätherischer Lösung mittelst 50 proc. Schwefelsäure zersetzt wird. Den Aetherrückstand treibt man dann mit Dampf über. Das Isopulegon siedet bei 90° und 12 mm Druck. Drehung = + 10° 15'. Es liefert, wie schon erwähnt, zwei Oxime, keine Bisulfitverbindung und läfst sich wohl zu Isopulegol, nicht aber zu Menthol reduciren. *Ldt.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber d- und l-Configurationen in der Citronellalreihe[1]). — Das natürlich vorkommende Citronellal ist ein reines Glied der d-Reihe. Es läfst sich durch Reduction zu d-Citronellol und dieses durch Oxydation wieder in d-Citronellal und d-Citronellsäure überführen. Das *Semicarbazon* des d-Citronellals schmilzt bei 82,5°. Die *d-Citronellsäure* siedet unter 12 mm Druck bei 141 bis 143°. Ein reines Glied der l-Citronellalreihe ist das aus Rosenöl isolirbare *l-Rhodinol*[2]), welches bei der Behandlung mit Beckmann's Oxydationsgemisch *l-Citronellal* (auch in geringer Menge in Rosenöl vorhanden) und *l-Citronellsäure* giebt. Letztere siedet unter 14 mm Druck bei 143 bis 144°. Die Drehung der optisch isomeren Säuren im 1 dcm-Rohre ist + 6° 5' und — 6° 15'. Das *Reuniol* aus Réunion-Germaniumöl enthält ein Gemenge von d- und l-Citronellol, in welchem die letztere überwiegt[2]). Das bei Oxydation erhaltene Citronellal gab ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren auf 96° sich steigern liefs. Es ist wohl dies der Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons. Das erhaltene Citronellsäuregemisch siedet unter 15 mm Druck bei 145 bis 147° und zeigt die Drehung in 1 dcm-Rohr — 2° 55'. Barbier u. Bouveault[3]) glauben bei der Oxydation des Reuniols ein Gemisch aus Citronellal und Menthon erhalten zu haben. Nach den Schmelzpunkten der Semicarbazone zu urtheilen enthielt das Gemisch viel Isopulegon, aber kein Menthon. Ihre aus dem angenommenen Uebergang von Citronellal in Menthon gezogenen theoretischen Schlüsse werden demnach hinfällig. *Ht.*

Alexander Ginsberg. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole der Terpenreihe[4]). — Bei Verfassers Versuchen, das Methan-1-2-8-triol mit Essigsäureanhydrid zu dehydratiren, erwies sich, dafs nur das tertiär gebundene Hydroxyl sich entfernen liefs, weshalb die Untersuchung auf

---

[1]) Ber. 30, 33—38. — [2]) JB. f. 1896, S. 1492. — [3]) JB. f. 1896, S. 1502 ff. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 249—260; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 417—419.

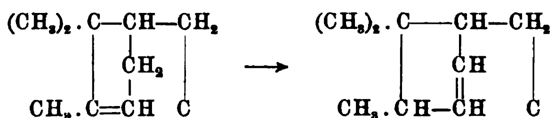
die tertiären Alkohole mit bekannter Structur ausgedehnt wurde. 30 g inactives Δ'-Menthen-8-diol (Terpineol, Schmelzp. 35°) mit 20 g Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 110° erhitzt, ergaben 7,5 g des Essigesters und 2 g Dipenten. Menthan-1-8-diol (Terpin) mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschufs auf 100 bis 110° erhitzt lieferte hauptsächlich Terpinester und Terpineolester, beim Erhitzen auf 150° hauptsächlich Dipenten. Letzteres wurde zu 98 bis 99 Proc. der Theorie erhalten bei 10 stündigem Erhitzen des Terpins mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 200°, nachfolgendes Sättigen mit Aetzkali und Destillation mit Wasserdampf. Δ'-Menthen-6-8-diol (Sobrerol — OH bei C_8 tertiär, bei C_2 secundär) giebt bei analoger Behandlung bei 105 bis 115° einen bei 14 mm Druck zwischen 159 und 161,5° siedenden Diacetylester. Menthan-1-2-8-triol (ein secundäres und zwei tertiäre OH) ergab einen bei 20 mm Druck zwischen 193 und 195° siedenden Triacetylester, welcher bei Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zu dem $\Delta^{8(9)}$-Menthan-1-2-diol-diacetylester zersetzt. Pinolglycol [1]) bildet bei 24 stündigem Erhitzen auf 150° nur Diacetylester; auch durch 10 stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure konnte Dehydratation nicht erzielt werden. Die Dehydratation mit Essigsäureanhydrid richtet sich auf den das Hydroxyl tragenden Kohlenstoff unter Bildung der Aethylenbindung. Das OH des C^1 ist beweglicher als das bei C^8, und beim Menthantriol tritt die Dehydratation bei C^8 ein. *Kl.*

J. C. Richardson. Darstellung von Campher und ähnlichen Verbindungen [2]). Engl. Pat. Nr. 3555. — Campher und dessen Isomere werden dargestellt aus den Hydrochloriden der Terpentinöle, indem dieselben mit Alkali oder alkalischer Erde behandelt werden und das freigemachte Camphen durch Luft oder Sauerstoff, welche auf die Temperatur des Camphendampfes erhitzt sind, oxydirt wird. Das Hydrochlorid kann auch direct mit Natriumsuperoxyd oder dergleichen erhitzt werden, ferner dessen Dämpfe über erhitzte Alkali- oder Alkalierd-Superoxyde, sowie Manganate oder Permanganate geleitet werden. Ebenso läfst sich das Hydrochlorid in geschmolzenem Zustande oder in alkalisch gemachter Lösung durch Elektrolyse zersetzen, auch kann man Terpentinöl selbst, mit einem oxydirenden Agens gemischt, im geschlossenen Gefäfs erhitzen und es dabei mit einem Strom heifser Luft oder Dampf behandeln. *Kl.*

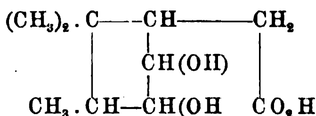
---

1) J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 329; Ann. Chem. 259, 312. — 2) Chemikerzeit. 21, 605.

Ferd. Tiemann. Ueber Campher. II. Mittheilung[1]). — *Verbindungen der β-Campholenreihe.* Die Körper der α-Campholenreihe gehen durch Einwirkung von Mineralsäuren unter Verschiebung einer Aethylenbindung in Verbindungen der β-Campholenreihe über:



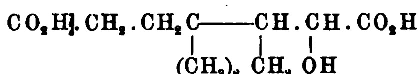
β-Campholennitril, $C_{10}H_{15}N$, erhalten durch Erhitzen von Campheroxim mit Jodwasserstoffsäure (Vol.-Gew. 1,7), ist optisch inactiv, siedet bei 220 bis 230°. Spec. Gew. = 0,90935 bei 20°, n_D = 1,47047 bei 20°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. β-Camphylamin, dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung des Nitrils, ist optisch inactiv, siedet bei 196 bis 198° und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des α-Camphylamin. Durch Verseifung mit 30 proc. alkoholischer Kalilauge geht es über in β-Campholensäureamid. Dasselbe bildet sich auch beim Erhitzen von campholensaurem Ammoniak auf 200°, ferner beim Erwärmen einer Lösung des Isoaminocampherchlorhydrat bis zum beginnenden Sieden. Es ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln und krystallisirt daraus in bei 86° schmelzenden Nadeln. Die Lösung ist optisch inactiv. β-Campholensäure wird erhalten durch Verseifen des Nitrils oder Amids mit alkoholischer Kalilauge. Aus der α-Campholensäure kann sie durch Erhitzen mit Mineralsäuren nicht erhalten werden, da sie hierbei in Dihydrocampholenlacton übergeht. Die Säure ist optisch inactiv, schmilzt bei 52° und siedet bei 245°. Ihr Aethylester ist ein farbloses Oel von obstartigem Geruch, welches bei 222 bis 225° siedet und sich, abgesehen von der optischen Inactivität, in seinem physikalischen Verhalten kaum von dem α-Campholensäureester unterscheidet. Oxydation der β-Campholensäure mit Kaliumpermanganat. 1. β-Dioxydihydrocampholensäure:



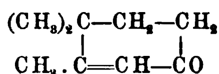
Eine wässerige Lösung von β-campholensaurem Natrium wird unter Eiskühlung mit einer 3 proc. Permanganatlösung versetzt,

[1]) Ber. 30, 242—265.

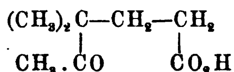
die durch Eindampfen concentrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether extrahirt und der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Rückstand mit Chloroform gewaschen. Die ungelöst bleibende β-Dioxydihydrocampholensäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden verfilzten Nadeln, welche bei 146° schmelzen und unzersetzt sublimiren. 2. Aliphatische Oxysäure und β-Campholensäure. Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure:



geht beim Behandeln des Aetherrückstandes mit Chloroform in Lösung, aus der sie bislang ebenso wenig, wie ihre Salze, in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Sie ist leicht zersetzlich und geht schon bei Einwirkung eines Dampfstromes unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in ein ungesättigtes cyklisches Keton über, das Isocampherphoron:



Siedep. 217°, unter 13 mm Druck = 97 bis 99°, Dichte = 0,9424 bei 20°, n_D = 1,48458. Das Semicarbazon krystallisirt aus Essigäther in langen, bei 211° schmelzenden Nadeln; mit Hydroxylamin entsteht nicht das normale Oxim, sondern ein Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim, analog der von Harries u. Lehmann[1]) durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Phoron erhaltenen Verbindung. 3. Campholonsäure (Ketonsäure) aus β-Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Entsteht bei der Oxydation der β-Campholensäure in kleinen Mengen und wurde, aus der wässerigen Lösung des Chloroformrückstandes mittelst des Semicarbazons isolirt, als Oel erhalten. Von den isomeren Pinonsäuren unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie unter der Einwirkung von Schwefelsäure nicht in Methoäthylheptanolid übergeht, sondern ein neutrales, nach Campherphoron riechendes Keton liefert. Abbau der β-Dioxydihydrocampholensäure. Die Säure läfst sich durch Oxydationsmittel successive zu Dimethyl-3-hexanon-2-säure, Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure abbauen. 1. Dimethylhexanonsäure:

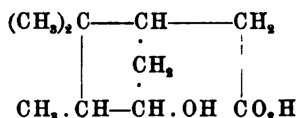


[1]) Ber. 30, 233.

entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von 57 Thln. Chromsäure in 500 Thln. Wasser und 84 Thln. Schwefelsäure auf eine Lösung von 35 Thln. Säure in 400 Thln. Wasser. Durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in glänzenden Prismen gewonnen, welche bei 48° schmelzen, unter 10 mm Druck bei 150°, unter 13 mm bei 160,5° und unter 20 mm bei 178° unzersetzt sieden. Das Semicarbazon schmilzt bei 185°, das Ammoniaksalz bei 110°. 2. Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure) entsteht bei der Oxydation der β-Dioxydihydrocampholensäure mit gröfseren Mengen Chromsäure, ferner aus der Dimethylhexanonsäure durch Einwirkung alkalischer Bromlösung. Sie schmilzt bei 85°, ist in Ligroin unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid geht sie in das bei 265° siedende Anhydrid über, welches mit Anilin die Dimethylglutaranilsäure bildet. Dieselbe schmilzt bei 143° und geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in das bei 121° schmelzende Dimethylglutaranil über. Durch gelindes Erhitzen mit Schwefelsäure wird die Dimethylglutarsäure in Isocaprolacton umgewandelt[1]). 3. As-Dimethylbernsteinsäure entsteht beim Erhitzen der Dimethylglutarsäure mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure. Aus Essigäther krystallisirt sie in bei 142° schmelzenden Prismen, giebt ein um 218° siedendes Anhydrid und eine bei 189° schmelzende Anilsäure. Abbau des Isocampherphorons. Bei der Einwirkung von Chromsäure und Permanganat entsteht ebenfalls Dimethylhexanon und Dimethylglutarsäure, dagegen bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung unter Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff ein bei 175° schmelzendes Lacton. Auch Salpetersäure giebt eigenartige Abbauproducte. Abbau der Campholensäure durch Salpetersäure. β-Campholensäure geht unter der Einwirkung von Mineralsäuren in Dihydrocampholenlacton über, man erhält daher bei Einwirkung von Salpetersäure zumeist Oxydationsproducte des Dihydrocampholenlactons. Daneben jedoch als directe Oxydationsproducte der β-Campholensäure die nämlichen Producte, wie bei dem vorhin beschriebenen Abbau, as-β-Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure, und aufserdem gewisse Mengen Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche in gröfserer Ausbeute aus Verbindungen der α-Campholenreihe zu gewinnen ist. Constitution der β-Campholenverbindungen und ihrer ersten Umwandlungsproducte. Verfasser erklärt unter Hinweis auf seine

[1]) Ber. 29, 3021.

früheren Versuche [1]) den Uebergang der α-Verbindungen in die β-Verbindungen und deren Constitution. Die Bildung von Isocamphoronsäure aus α- und β-Campholensäure weist darauf hin, dafs die Kohlenstoffatome in den Molekülen beider sich in gleicher Anordnung befinden. Die Entstehung aus β-Campholensäure ist so zu erklären, dafs die Elemente des Wassers sich im Sinne der Formel

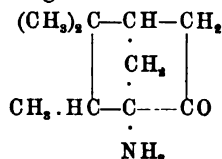


an gewisse Moleküle der β-Campholensäure anlagern und dafs die entstandene Oxydihydrocampholensäure zu Isocamphoronsäure aboxydirt wird. Optische Inactivität der β-Campholenverbindungen. Obschon die β-Campholenverbindungen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind sie optisch inactiv. Verfasser wird weitere Versuche anstellen, um zu ermitteln, ob die Inactivität darauf beruht, dafs diese Verbindungen racemische Formen optisch activer Configurationen sind oder ob sie anderen Ursachen zuzuschreiben ist. *Kl.*

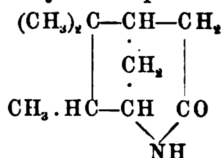
Ferd. Tiemann. Ueber Campher. III. Mittheilung [2]). — Die meisten Oxime cyklischer Ketone werden durch Mineralsäuren leicht unter Abspaltung von Wasser und Bildung basischer Verbindungen zersetzt [3]). Zu diesen Oximen gehört auch das Campheroxim, welches durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (1:1) oder concentrirter Jodwasserstoffsäure in Isoaminocampher umgewandelt wird. Nach Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether zur Entfernung von Campheroxim und β-Campholennitril wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, durch Aether ausgeschüttelt und durch Destillation im Vacuum von kleinen Mengen β-Campholenamid getrennt. Der so gewonnene Isoaminocampher ist ein farbloses Oel von fischartigem Geruch, welches bei niederer Temperatur zu grofsen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Er gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Aminocampher [4]), unterscheidet sich von demselben aber aufser durch den Schmelzpunkt noch dadurch, dafs er ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Der Isoaminocampher siedet unter 10 mm Druck bei 120°, unter 25 mm bei 133 bis 135°. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, siedet er bei ca. 254°, wird dabei aber gröfstentheils umgelagert und geht in das isomere, neutrale

[1]) Ber. 29, 3006. — [2]) Ber. 30, 321—331. — [3]) Ber. 25, 3352; Ann. Chem. 279, 369. — [4]) JB. f. 1893, S. 1537.

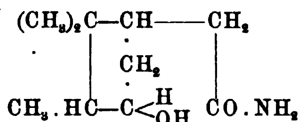
Dihydrocampholenimid über. Mit Benzaldehyd giebt der Isoaminocampher unter Abspaltung von Wasser ein bei 98° schmelzendes Benzylidenderivat, $C_{10}H_{15}ON{=}CH.C_6H_5$. Das Benzoylderivat schmilzt bei 128°, das Oxalat bei 145°; das bei 89° schmelzende Chlorhydrat giebt ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz und ein in Aether lösliches Golddoppelsalz. Das Volumengewicht des Isoaminocamphers ist bei 20° = 0,9985, n_D = 40° 4′ = 1,48128, Molekularrefraction = 47,62 (berechnet 47,66). Dimethylisoaminocampher, aus dem durch Einwirkung von Jodmethyl auf Isoaminocampher erhaltenen Jodhydrat durch Natronlauge frei gemacht, stellt ein bei niederer Temperatur erstarrendes Oel dar, welches ein bei 140° schmelzendes Chlorhydrat und ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz bildet. Constitution des Isoaminocamphers. Wird eine wässerige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats bis nahe zum Sieden erwärmt, so bildet sich β-Campholenamid; kocht man dagegen längere Zeit, so erhält man nur Dihydrocampholenlacton. Der Isoaminocampher ist gesättigt, enthält einen primären Ammoniakrest, mufs daher einen Doppelring enthalten und, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, denselben Atomcomplex wie der Aminocampher haben. Der Ammoniakrest ist leicht durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen und man erhält so dasselbe Dihydrocampholenlacton, welches durch Einwirkung von Natrium auf β-Dibromcampher entsteht. Daraus ergiebt sich für die Base folgende Formel:



Dieselbe Verbindung entsteht auch aus β-Campholennitril und β-Campholenamid durch Erhitzen mit Mineralsäuren, ferner, da die α-Campholenverbindungen leicht durch Säuren in die β-Verbindungen übergeführt werden, auch aus den entsprechenden α-Verbindungen direct. Die Rückwärtsumwandlung des Isoaminocamphers in β-Campholensäureamid erfolgt unter Bildung eines Zwischenproductes, des Dihydrocampholenimids:

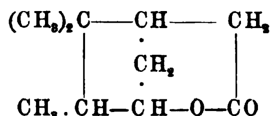


Dasselbe durch Destillation des Isoaminocamphers unter gewöhnlichem Druck in weifsen Nadeln erhalten, schmilzt bei 108°, siedet bei 266°. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Stehenlassen mit Mineralsäure geht das Imid in Dihydrocampholenlacton, durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien in β-Campholensäureamid über. Oxydihydrocampholenamid:



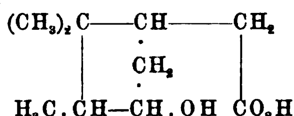
konnte aus dem Imid direct nicht erhalten werden, es entsteht aber, wenn man Isoaminocampher in feuchtem Zustande mehrere Monate stehen läfst, als krystallinische, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether schwer lösliche Masse. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt, schmilzt das Oxydihydrocampholenamid bei 184°. Durch Erhitzen mit Säuren geht es in Dihydrocampholenlacton über. Hydroxylaminderivat des Isoaminocamphers. Bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Isoaminocampherchlorhydrat bildet sich neben Salmiak ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO_2$, allem Anschein nach entstanden, indem im Isoaminocampher der Sauerstoff des Ketoncarbonyls gegen die Oximidogruppe, .NOH, ausgetauscht worden und gleichzeitig an Stelle eines primären Ammoniakrestes eine Hydroxylgruppe getreten ist; jedoch ist die Constitution der Verbindung noch nicht festgestellt. Neben diesem bei 165° schmelzenden Körper entsteht bei der Reaction noch ein zweiter, welcher dem ersteren isomer ist, sich aber durch den Schmelzp. (111°) und leichtere Löslichkeit davon unterscheidet. Dafs die Gruppe $.NH_2$ im Isoaminocampher nur lose an dem Campherrest $C_{10}H_{15}O$ anhaftet, geht noch daraus hervor, dafs der Dimethylisoaminocampher, mit Wasser erhitzt, erhebliche Mengen Dimethylamin und Dihydrocampholenlacton liefert, ferner daraus, dafs das Hydrochlorid des Isoaminocamphers bei der trockenen Destillation Salmiak und ein bei 230 bis 243° siedendes Oel liefert, welch letzteres jedoch nicht der erwartete ungesättigte Dehydrocampher ist. *Kl.*

Ferd. Tiemann. Ueber Campher. IV. Mittheilung [1]. — Dihydrocampholenlacton:



[1] Ber. 30, 404—422.

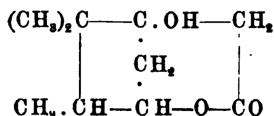
ist die am leichtesten zugängliche der Dihydrocampholenverbindungen, von denen verschiedene schon früher [1]) beschrieben wurden. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung mäfsig concentrirter Schwefelsäure auf Campheroxim, indem dieses zuerst in α-, sodann in β-Nitril übergeführt, dann zu β-Campholenamid verseift wird. Aus letzterem entsteht durch Condensation Isoaminocampher, dessen wässerige, überschüssige Säure enthaltende Salzlösung unter Abspaltung eines Ammoniaksalzes Dihydrocampholenlacton liefert. Quantitativ erhält man dasselbe auch aus beiden Campholensäuren durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Das nach näher beschriebenem Verfahren gereinigte Lacton ist eine wasserhelle, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Das reine Lacton ist optisch inactiv, siedet bei 256° und unter 18 mm Druck bei 139°. Dichte = 1,0303, $n_D = 1{,}46801$. Oeftere Versuche, das Dihydrocampholenlacton durch Reduction in die gesättigte Dihydrocampholensäure überzuführen, waren erfolglos. Syn-Oxydihydrocampholensäure:



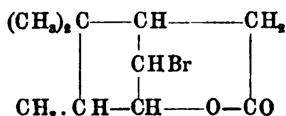
dargestellt durch Erhitzen des Lactons mit Natronhydrat und Zersetzen des Natriumsalzes mit verdünnten Säuren, krystallisirt aus Aether und Ligroin in feinen, bei 105° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie beim Aufbewahren zerfällt sie in Wasser und Lacton. Das Ammoniaksalz schmilzt bei 138° und giebt beim Erhitzen auf 200° unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser ebenfalls das Lacton. Mit überschüssigem Natronhydrat bildet die Säure ein basisches Salz, welches aus Alkoholäther in langen, bei 89° schmelzenden Prismen erhalten wird. Löst man dieses Salz in Alkohol und entfernt durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Natronhydrat, so fällt durch Aether das neutrale Salz, welches selbst bei 250° noch nicht schmilzt. Bei der Umwandlung der Oxydihydrocampholensäure in das Lacton bildet sich als Nebenproduct β-Campholensäure und zwar in reichlicher Menge, wenn die Wasserabspaltung durch Schwefelsäure bewirkt wird. Anti-Oxydihydrocampholensäure, erhalten durch Erhitzen der Pinonsäure mit alkoholischem Kali, ist der syn-Oxydihydrocampholensäure sehr ähnlich, bildet aber kein Lacton und geht bei der Oxydation in Pinonsäure zurück.

[1]) Ber. 29, 3014, 3015; dieser JB., S. 2242—2245.

Oxydation des Dihydrocampholenlactons. Dihydrocampholenlacton sowie syn-Oxydihydrocampholensäure sind gegen Permanganat in der Kälte beständig und werden erst beim Kochen langsam unter Bildung weitgehender Zersetzungsproducte verändert. Einfacher verläuft die Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Lacton. Es bildet sich dabei β-Oxydihydrocampholenlacton:

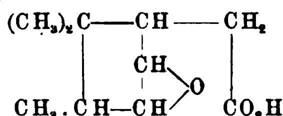


und zwar als einziges Product, entgegengesetzt den früheren[1]) Angaben, wo ein Lacton verwandt wurde, welches noch α-Campholensäure enthielt. Es ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln; die weifsen Krystallschuppen schmelzen bei 144° und sieden bei 273 bis 275°. Beim Erwärmen mit Alkalilauge geht das Lacton über in β-δ-Dioxydihydrocampholensäure, welche aus Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt und sehr unbeständig ist. Säure wie Lacton geben bei der Einwirkung von Permanganat nur weitgehende Oxydationsproducte. Nitrodihydrocampholenlacton entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Oxydihydrocampholenlacton und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Verbindung wurde zuerst von Kachler und Spitzer[2]) aus roher Campholensäure dargestellt, auch von Zürrer[3]) untersucht und von diesen Forschern als Nitrocampholensäure beschrieben. Das Nitrodihydrocampholenlacton ist aus dem Oxydihydrocampholenlacton durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Nitrogruppe entstanden. Durch Einwirkung reducirender Agentien geht es in Aminodihydrocampholenlacton über, dessen Chlorhydrat bei 250° schmilzt. Aus dieser Base sollte durch salpetrige Säure das Oxydihydrocampholenlacton zurückgebildet werden. Es findet aber nicht nur Austausch der NH_2-Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe statt, es tritt zugleich Wasserabspaltung ein und man erhält Campholenlacton. γ-Bromdihydrocampholenlacton aus β-Campholensäure:

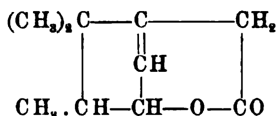


[1]) Ber. 28, 2174. — [2]) JB. f. 1883, S. 996 ff. — [3]) JB. f. 1885, S. 1525.

entsteht durch Einwirkung von Brom auf β-Campholensäure in Chloroformlösung. In ihm befindet sich das Brom in γ-Stellung zur Carboxylgruppe. Das γ-Bromdihydrocampholenlacton bildet concentrisch gruppirte Prismen, welche in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich sind und bei 146° unter Zersetzung schmelzen. Durch Kalilauge oder Kochen mit Barytwasser geht es über in Campholenoxydsäure:



Dieselbe krystallisirt aus Chloroform-Ligroin in bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln, welche in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich sind. Die Säure ist gesättigt, der Pinonsäure isomer, aber keine Ketonsäure. Dieselbe Campholenoxydsäure erhält man auch durch Kochen des Nitrodihydrocampholenlactons mit Kalilauge. Bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit Säuren geht die Campholenoxydsäure über in Campholenlacton:



Dasselbe wird auch erhalten durch Erhitzen von Nitrodihydrocampholenlacton mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung sowie aus Aminodihydrocampholenlacton durch Einwirkung von salpetriger Säure. Wasserhelles Oel von cumarinartigem Geruch, unter 28 mm Druck bei 160° siedend, in Kältemischung zu einer Krystallmasse erstarrend, die bei 32 bis 34° schmilzt. Oxydation der Campholenoxydsäure mittelst Chromsäure und Schwefelsäure ergab dieselbe Dimethyl-3-hexanon-2-säure, welche früher [1]) durch Abbau der β-Dioxydihydrocampholensäure erhalten wurde. Constitution der Dihydrocampholenverbindungen. Dihydrocampholenlacton enthält den Fünfring der Campholenverbindungen, da es in β-Campholensäure überzuführen ist; es ist ein δ-Lacton, da es sich gleich leicht aus α- und β-Campholensäure bildet; ferner ist es gesättigt, hat daher oben angegebene Formel. Daraus ergiebt sich auch die Formel der syn-Oxydihydrocampholensäure. Der anti-Oxydihydrocampholensäure kommt die nämliche Structurformel zu, der Unterschied beruht darauf, dafs in der ersteren

---

[1]) Ber. 30, 253; dieser JB., S. 2242.

die Hydroxylgruppe und die Gruppe $CH_2.CO_2H$ in der syn-, in der letzteren in der anti-Stellung zu einander stehen. Für das Oxydihydrocampholenlacton ist in erster Linie die oben angegebene Formel in Betracht zu ziehen, denn nur bei derartiger Stellung des Hydroxyls ist es verständlich, dafs das Lacton bei der Oxydation weitgehende Abbauproducte und nicht dieselben, wie die beiden Campholensäuren liefert. Damit in Einklang steht auch der Uebergang in Nitrodihydrocampholenlacton. In letzterem steht die Nitrogruppe an derselben Stelle, wie die Nitrosogruppe in dem in das Nitroderivat überführbaren Nitrosodihydrocampholenlacton. Diese blaue [1]) Verbindung trägt die Nitrosogruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom und zwar an demjenigen, welches die $.CH_2.CO$-Seitenkette trägt. Wenn die Nitrogruppe an das zweite tertiäre Kohlenstoffatom getreten wäre, müfste bei der Abspaltung der salpetrigen Säure ein die gleichen Producte wie α-Campholensäure lieferndes Campholenlacton entstehen. In ähnlicher Weise lassen sich die für das Bromdihydrocampholenlacton und die Campholenoxydsäure aufgestellten Formeln ableiten. *Kl.*

J. Majewsky und E. Wagner. Ueber die Camphenylsäure und deren Derivate [2]). — Wird der Camphenylsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure Wasser entzogen, so erhält man eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$, die Dehydrocamphenylsäure, welche bei 147,5 bis 148° schmilzt. Da Permanganat auf dieselbe ohne Einwirkung ist, scheint die Wasserabspaltung zur Bildung eines neuen Ringes geführt zu haben. Durch Einwirkung von feuchtem Bleisuperoxyd und Wasserdampf giebt die Camphenylsäure ein Keton, das Camphenylon $C_9H_{14}O$, Schmelzp. 36 bis 37°, Siedep. 192° bei 738,5 mm Druck, welches ein bei 105 bis 106° schmelzendes Oxim liefert. Verfasser haben noch das Natrium- und Baryumsalz der Camphenylsäure dargestellt und näher untersucht. *Kl.*

E. Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe. VII. Abhandlung [3]). — Die von Bredt vorgeschlagene Campherformel setzt die Gegenwart von zwei asymmetrischen Kohlenstoffsystemen voraus, es würden von so constituirtem Campher vier Modificationen existiren können. Die Tiemann'sche Formel, mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, läfst vier Paare Campher voraussehen. Dagegen würden, weil die im Ringe auftretenden Spannungsverhältnisse [4]) der Realisirung eines Theiles der Iso-

[1]) Compt. rend. 121, 258. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, 903; Ref.: Bull. soc. chim. 18, 722. — [3]) J. pr. Chem. 55, 31—40. — [4]) Ann. Chem. 289, 362.

meren im Wege sein dürfte, nach der Bredt'schen Formel nur zwei, nach der Tiemann'schen vier Stereoisomere analysirbar. Bei der Reduction kommt zu den vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen noch ein weiteres hinzu. Es hat sich ergeben, dafs aus dem normalen Campher stets Gemenge von Borneol und Isoborneol, und zwar ersteres in gleicher oder gröfserer Menge wie letzteres, entstehen. Aus beiden wird bei der Oxydation der verwendete Campher zurückerhalten. Aus dem Drehungsvermögen des Reductionsgemisches läfst sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{oder} \quad m_1 = \frac{\alpha - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} 100$$

das Mengenverhältnifs berechnen. α bedeutet die beobachtete specifische Drehung $[\alpha]_D$ des Gemisches, α_1 und α_2 die der Componenten, m_1 und m_2 deren Menge in 100 Thln. Insgesammt sind dargestellt:

a) aus R-Campher $[\alpha]_D = +42^\circ$
 1. R-Borneol $[\alpha]_D = +38^\circ$ in Toluol
 $+37^\circ$ in Alkohol
 2. L-Isoborneol $[\alpha]_D = -19^\circ$ in Toluol
 -33° in Alkohol

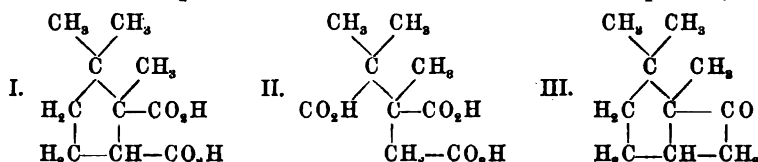
b) aus L-Campher $[\alpha]_D = -42^\circ$
 1. L-Borneol $[\alpha]_D = -33^\circ$ in Toluol
 -37° in Alkohol
 2. R-Isoborneol $[\alpha]_D = +19^\circ$ in Toluol
 $+33^\circ$ in Alkohol.

Reduction mit Natrium in alkoholischen Lösungsmitteln ergab viel mehr Borneol als Isoborneol, in absolutem Alkohol = 16,6 Proc., in Amylalkohol = 19 Proc., in Phenol = 21 Proc. Isoborneol. Reduction in indifferenten Lösungsmitteln erfolgt langsamer, jedoch ist die Anwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels[1]) oder das Einleiten von Kohlensäure[2]) überflüssig, wenn nur völlig blankes Natrium in die trockene Lösung eingeprefst wird. Dagegen entsteht bedeutend mehr Isoborneol und wird zugleich bis gegen 5 Proc. Campherpinakon gebildet. Das Isoborneol von Bertram und Walbaum[3]) ist wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Isoborneole des R- und L-Camphers. *Kl.*

L. Bouveault. Ueber die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate[4]). — Zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse der Atome im Campher sind nur solche Reactionen zu benutzen, welche bei nicht zu hoher Temperatur und in Ab-

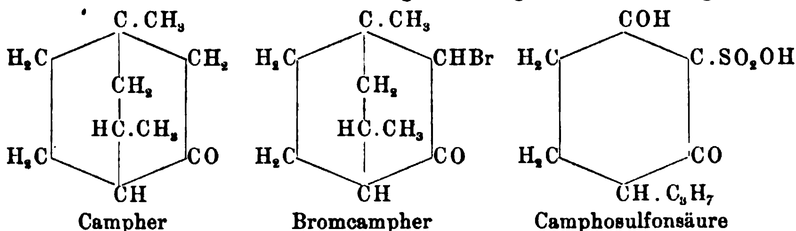
[1]) Bull. soc. chim. [3] 10, 110—210. — [2]) Ber. 24, 3384. — [3]) J. pr. Chem. [2] 49, 1. — [4]) Chemikerzeit. 21, 761—762.

wesenheit derjenigen Reagentien stattfinden, welche leicht Umlagerung hervorrufen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorzink. Die Salpetersäure giebt einfache Abbauproducte ohne Umlagerung; deshalb giebt uns das Studium der Oxydationsproducte Aufschlufs über die Constitution der Camphersäure, von welcher wir ohne Schwierigkeit zu der des Camphers geführt werden. Aus dem Vorkommen der Trimethylbernsteinsäure unter den Oxydationsproducten der Camphersäure, sowie den Arbeiten von Walker und Noyes schliefst Verf. auf die Formeln der Camphersäure (I.) und der Camphoronsäure (II.), ferner aus der Formel der Camphersäure auf die Constitution des Camphers (III):



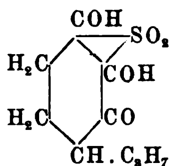
Aus der Campherformel erklärt sich leicht der Uebergang des Camphers in Cymol; die Formulirung bewährt sich ebenfalls zur Erklärung der Reactionen, welche sich vom Campheroxim ableiten, der Constitution der Campholennitrile und Campholensäuren, sowie der Thatsache, dafs das aus Campholsäure erhaltene Campholen mit dem der Campholensäuren identisch ist. *Kl.*

M. P. Cazeneuve. Ueber die Constitution des Camphers und seiner Nitrophenolderivate [1]). — Verfasser legt dar, dafs die Oxydationsproducte des Camphers die Anwesenheit einer Propylgruppe im Moleküle desselben ausschliefsen, und bespricht die aufgestellten Campherformeln, von denen die von Bredt [2]) und Bouveault [3]) seiner Meinung nach den Ansprüchen am besten Rechnung tragen. Zur Erklärung der erhaltenen Nitrophenolderivate [4]) hat Verfasser die Bouveault'sche Formel etwas modificirt und davon die betreffenden Verbindungen in folgender Weise abgeleitet:

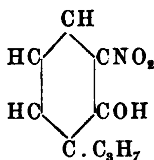


Campher Bromcampher Camphosulfonsäure

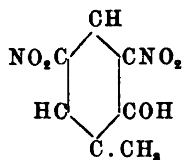
1) Bull. soc. chim. [3] 17, 202—204. — 2) Ber. 27, 2092. — 3) JB. f. 1892, S. 1620. — 4) Nachstehendes Referat.



Camphosulfon



Propylnitrophenol



Dinitro-o-kresol

Kl.

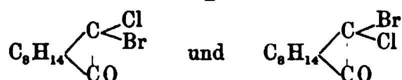
M. P. Cazeneuve. Ueber die Umwandlung von Phenolsulfonderivaten des Camphers in Dinitroorthokresol, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}(NO_2)^2_{[3.5]}$ [1]). — Verfasser hat die Einwirkung von Salpetersäure auf Camphosulphophenol [2]) mit gröfseren Mengen wiederholt und dabei gefunden, dafs das Endproduct der Reaction ein Dinitrokresol ist, gleichgültig ob man von der Verbindung $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$ oder der isomeren $C_9H_{12}(SO_3H)(OH)O$ ausgeht. Werden dieselben mit dem fünffachen Gewichte rauchender Salpetersäure von einer Temperatur zwischen 0 und 10° übergossen und die Reactionsmasse nach einigen Minuten mit dem dreifachen Gewichte Eiswasser versetzt, so erhält man einen gelben Körper, welcher aus Alkohol in gelben, langen Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 86 bis 87° und zersetzen sich bei 250°. In einen auf Rothgluth erhitzten Tiegel geworfen, detoniren sie. Die Verbindung färbt Seide und Wolle ohne Beize und zwar wasch- und lichtecht. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt ihr die Formel $C_7H_5(NO_2)_2OH$ zu. Dieses Dinitrokresol giebt Salze, welche meist Krystallwasser enthalten, bildet eine Nitroamido- und eine Diamidoverbindung. Mit einem Ueberschufs an Ammoniak drei Stunden auf 180° erhitzt, entsteht Dinitro-o-toluidin, Schmelzp. 208°. Schmelzpunkt und Uebergang in Dinitro-o-toluidin zeigen, dafs das erhaltene Dinitrokresol identisch ist mit dem Dinitro-o-kresol von Neville und Winther [3]) bezw. Noelting und Salis [4]). *Kl.*

Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säuren auf Campheroxim [5]). — Verfasser hält die von ihm in Gemeinschaft mit E. Rimini gemachten Beobachtungen über die Einwirkung salpetriger Säure auf Oxime der Campherreihe [6]) aufrecht, ebenso seine Ansicht über die Constitution des Pernitrosocamphers und Isocamphers. Mahla und Tiemann [7]) erklären den Pernitrosocampher für ein Nitramin. Dagegen hat v. Pech-

[1]) Bull. soc. chim. 17, 199. — [2]) JB. f. 1890, S. 1360 ff.; f. 1892, S. 1630 ff.; f. 1893, S. 1538. — [3]) JB. f. 1880, S. 482 u. 485 ff. — [4]) JB. f. 1881, S. 564. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 26—30. — [6]) JB. f. 1896, S. 197. — [7]) JB. f. 1896, S. 197 u. 1522.

mann festgestellt, dafs der Pernitrosocampher des Verfassers mit Diazomethan nicht reagirt, während Nitramine des Typus R.NH.NO_2 nach v. Pechmann[1]) mit Diazomethan unter Entwickelung von Stickstoff entsprechende methylirte Verbindungen liefern. *Kl.*

T. M. Lowry. Notiz über stereoisomere Di-Derivate des Camphers und über Nitrocampher[2]). — Verfasser fand, dafs man durch Erwärmen von Chlorcampher mit Brom und Umkrystallisiren des Products aus Alkohol *Bromchlorcampher* in wohlausgebildeten, bei 53 bis 55° schmelzenden Krystallen erhält, und dafs diese Bromchlorcampher-Krystalle sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln in zwei Fractionen trennen lassen, welche zwar ihrer Zusammensetzung nach völlig gleich sind, aber in ihrem specifischen Drehungsvermögen sehr von einander abweichen. Das schwerer lösliche Product, welches bei 61° schmilzt, zeigt ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 16°$; das leichter lösliche Product schmilzt bei 55° und sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 63{,}9°$. Während man beim directen Chloriren von Bromcampher ein Oel erhält, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, gelingt es durch Erhitzen von Bromcampher mit Sulfurylchlorid auf 130°, einen krystallisirten *Chlorbromcampher* darzustellen. Derselbe schmilzt bei 56° und zeigt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 25{,}7°$, während der correspondirende Bromchlorcampher das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 51°$ besitzt. Dieser Chlorbromcampher läfst sich nun, ebenso wie der Bromchlorcampher, durch wiederholtes Umkrystallisiren in zwei Fractionen trennen, wovon die schwerer lösliche Form bei 61,5° schmilzt und das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 10{,}3°$ zeigt, während die leichter lösliche Form das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 28{,}3°$ besitzt. Beide Formen geben bei der Reduction gewöhnlichen Chlorcampher und sind deshalb also als die beiden stereoisomeren *α-α-Chlorbromcampher*



aufzufassen. Hiermit ist auch unzweifelhaft der Beweis erbracht, dafs in den gewöhnlichen Halogenderivaten des Camphers die beiden Halogenatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind. Gewöhnlicher Dibromcampher und Nitrobromcampher konnten auf keine Weise in isomere Constituenten zerlegt

---

[1]) Dieser JB., S. 1712. — [2]) Chem. News 76, 78—79.

werden. Während Nitrobromcampher beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Nitrocampher liefert, erhält man beim Behandeln von Nitrocampher mit Brom in Essigsäurelösung wieder Nitrobromcampher. *Nitrocampher* scheint eine birotatorische Verbindung zu sein, sein Drehungsvermögen in Lösung nimmt mit der Zeit beträchtlich ab. Eine 10 proc. Lösung von Nitrocampher in Benzol zeigte anfangs das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -112{,}4^0$, welches nach drei Stunden auf $-102{,}7^0$ und nach 22 Stunden auf $-86{,}5^0$ sank. Verdunstet man eine Lösung von Nitrocampher in Benzol auf dem Wasserbade und erhitzt den Rückstand auf demselben noch eine weitere Stunde, so erhält man ein Product, welches geringere Löslichkeit besitzt als der ursprüngliche Nitrocampher, und welches, statt bei 103° zu schmelzen, den Schmelzpunkt 190° besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch vorsichtiges Erhitzen von geschmolzenem Nitrocampher über den Schmelzpunkt. Ihr specifisches Drehungsvermögen beträgt in 5 proc. Benzollösung $[\alpha]_D = +187^0$ und in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +167^0$. *Wt.*

H. Vittenet. Ueber eine oxydirende Wirkung des α-Monochlorcamphers [1]). — Bei der Einwirkung von α-Monochlorcampher auf einige aromatische Amine entstehen dieselben Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Oxydationsmitteln gebildet werden. Vierstündiges Erhitzen auf 200° mit gleichen Molekülen 1-2-Toluidin oder einem Gemenge von 1-3-Xylidin und Anilin liefert Fuchsin; Diphenylamin giebt Diphenylaminblau, α-Naphtylamin Naphtameïn und zwar unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Chlorhydrats der Base. Unzweifelhaft wirkt der α-Monochlorcampher durch seine Ketongruppe oxydirend auf die Basen; gewöhnlicher Campher zeigt keine Einwirkung. *Kl.*

M. Ch. Moureu. Ueber Monobromcampher [2]). — Um durch Wasserabspaltung zu einem bromirten Kohlenwasserstoff zu gelangen, hat Verfasser gleiche Moleküle Monobromcampher und Phosphorsäureanhydrid im Oelbade erwärmt. Bei 200° trat eine heftige Reaction ein, es destillirte Phosphortribromid über und im Rückstande blieb eine theerige Masse, aus welcher ein bestimmter Körper nicht isolirt werden konnte. *Kl.*

J. E. Marsh und J. A. Gardner. Untersuchungen über die Terpene. VII. Halogenderivate des Camphers und deren Reactionen [3]). — Verfasser berichten über die Einwirkung von

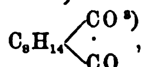
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 705. — [2]) Daselbst, S. 552—553. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 285—296; vgl. JB. f. 1896, S. 1315.

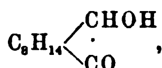
Phosphortrichlorid und Brom auf Campher, Borneol und Terpentinöl, sowie über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher. Die Arbeit wurde im vorigen Jahrgange des Jahresberichts (S. 1315) nach der Publication in den Chem. News besprochen. Verfasser fanden noch, dafs das Camphendichlorid Spitzer's, Schmelzp. 155°, sich ebenfalls durch Petroläther in zwei isomere Chlorcamphenhydrochloride trennen läfst. Letztere spalten durch Einwirkung von Anilin oder Chinolin nur schwer Salzsäure ab, leicht dagegen durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung und gehen dabei in α-Chlorcamphen, Siedep. 202°, $[\alpha]_D = -29,3°$, bezw. β-Chlorcamphen, Siedep. 199 bis 201°, $[\alpha]_D = -33,2°$, über. Wahrscheinlich sind beide Verbindungen identisch. Hydroxycamphen oder Camphenol, $C_{10}H_{16}O$, erhalten durch Auflösen von Chlorcamphen in einer mit 5 Proc. Wasser versetzten Schwefelsäure und Eingiefsen der Lösung in Wasser, siedet bei 230°, ist unlöslich in Wasser, dagegen anscheinend unverändert löslich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Nach den Reactionen scheint das Camphenol ein gesättigter, tertiärer Alkohol zu sein. Verfasser besprechen nochmals die früher bereits mitgetheilte Ansicht über die Beziehungen des Camphens zum Campher; sie halten ihre Beobachtungen nicht vereinbar mit den von Bredt und Tiemann aufgestellten Campherformeln. Beigefügt ist eine genaue krystallographische Beschreibung des α- und β-Tribromcamphenhydrobromids, des Tribromcamphens und des α-Chlorcamphenhydrochlorids nach den Untersuchungen von Miers und Bowman. *Kl.*

J. E. Marsh und J. A. Gardner. Production of Camphenol from Camphor [1]). — *Camphenol* entsteht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chlorocamphene, $C_{10}H_{15}Cl$, Camphendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, sowie aus den beiden isomeren Dichloriden, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher entstehen. Aehnlich scheint sich das Terpendichlorid gegenüber concentrirter Schwefelsäure zu verhalten. *Mr.*

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung eines Oxycamphers. D. R.-P. Nr. 91718 [2]). — Campherchinon,



wird in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung reducirt. Der so erhaltene Oxycampher,



[1]) Chem. News 76, 308. — [2]) Patentbl. 18, 273. — [3]) Ber. 22, 531.

schmilzt bei 196 bis 198°, ist in Wasser beträchtlich löslich, wird durch Chromsäure wieder zu Campherchinon oxydirt und bildet ein Benzoylderivat, sowie ein Phenylhydrazon und ein Semicarbazon.

Kl.

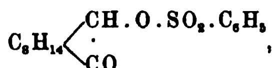
O. Manasse. Ueber Oxycampher[1]. — Der Oxycampher, welchem unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel die Constitution



zukommen mufs, wurde durch Reduction des Campherchinons erhalten. Bei Verwendung eines aus Isonitrosocampher durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Chinons entsteht immer ein annähernd äquimolekulares Gemisch von Oxycampher und Camphersäureanhydrid, während aus einem nach der Bisulfitmethode dargestellten Chinon nur Oxycampher gebildet wird. Am einfachsten verläuft die Reduction, wenn man Aluminiumamalgam auf die ätherische Lösung des Campherchinons in der Kälte einwirken läfst. Der Oxycampher krystallisirt aus Ligroin in federförmigen Krystallen, welche bei 203 bis 205° schmelzen, in Wasser und Ligroin schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind, $[\alpha]_D = +9{,}5^{\circ}$. Bei der Oxydation verhält sich der Oxycampher je nach der Wahl des Mittels verschieden; mit Chromsäure giebt er Campherchinon, mit Wasserstoffsuperoxyd Camphersäure. Bei einer Prüfung der physiologischen Eigenschaften des Oxycamphers, welche von Heinz vorgenommen wurde, zeigte sich als hervorstechendste Erscheinung der Oxycampherwirkung die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athemcentrums. Ferner hat sich der Oxycampher als wirksames Mittel bei verschiedenen Formen der Dyspnoë erwiesen. Derivate des Oxycamphers. Das Semicarbazon bildet glänzende, harte Prismen, die bei 182 bis 183° schmelzen. Bei der Darstellung wurde noch ein weiterer, bei 208 bis 209° schmelzender Körper beobachtet, welcher ein Anhydrid des Semicarbazons sein dürfte. Das Phenylhydrazon krystallisirt in gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 137,5°. Das Oxim krystallisirt in glasglänzenden Pyramiden, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verliert das Oxycampheroxim dieses Krystallwasser, nimmt es aber an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus Ligroin wieder auf. Das wasserhaltige Oxim schmilzt bei 86 bis 87°, das

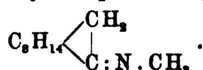
[1] Ber. 30, 659—670.

wasserfreie bei 121 bis 122°. Das Benzoyl-, sowie das Acetylderivat des Oxycamphers konnte nur als Syrup erhalten werden, dagegen entsteht bei der Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode ein Phenylsulfon des Oxycamphers,



dessen schön pyramidenförmige Krystalle bei 95 bis 96° schmelzen.
Kl.

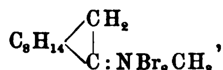
Martin Onslow Forster. Campheroxim. I. Theil. Umwandlung von Campheroxim in Methylcampherimin und in Camphenylnitramin [1]). — Methylcampherimin,



Diese, von Mahla und Tiemann [2]) aus Campherimin erhaltene Base wurde vom Verfasser durch Einwirkung von Jodmethyl auf Campheroxim dargestellt. 10 g Campheroxim wurden im Einschmelzrohr mit 20 g Methyljodid eine bis zwei Stunden auf 120 bis 140° erhitzt. Die braune, mit Krystallen von Methylcampheriminhydrojodid durchsetzte Reactionsmasse wurde abgesaugt, die Krystalle mit Aether und Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute betrug 7,5 g. Aus der wässerigen Lösung des Hydrojodids schied sich die Base auf Zusatz von Aetznatron als gelbes Oel ab, welches durch Aether ausgeschüttelt und durch Destillation gereinigt wurde. So dargestellt, ist das Methylcampherimin ein fast farbloses Oel, welches bei 203° siedet. Dichte = 0,9226 bei 22,75° und $[\alpha]_D = -23,6^{\circ}$. Es hat einen piperidinartigen Geruch und die Dämpfe bilden mit Salzsäure Nebel. Das Methylcampherimin zersetzt weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehling'sche Lösung, auch bildet es bei Einwirkung von heifser Natriumdisulfitlösung nicht, wie das Campherimin, Campher. Die Base zersetzt sich bei längerer Einwirkung von Oxalsäure auf die kalte, alkoholische Lösung nur wenig, ebenso bleibt das Hydrochlorid in angesäuerter wässeriger Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade fast unverändert, dagegen spaltet sich beim Erhitzen der Base mit Salzsäure auf 180 bis 200° Campher ab. Methylcampheriminhydrochlorid, $C_{11}H_{19}N.HCl$, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und krystallisirt aus letzterem in bei 270° schmelzenden Nadeln. Methyl-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 191—200. — [2]) JB. f. 1896, S. 197 u. 1522.

campheriminhydrojodid kann auch erhalten werden durch Versetzen einer Lösung des Hydrochlorids mit Jodkalium und ist identisch mit der von Tiemann durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Campherimin erhaltenen Verbindung. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, welche über 285° schmelzen. Das orangefarbene Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 219,5°. Die Jodmethylverbindung $C_{11}H_{19}N.CH_3J$, erhalten durch Mischen der Base mit Jodmethyl, krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden viereckigen Tafeln, welche bei 231 bis 232° schmelzen unter Zersetzung. Sie ist wenig löslich in heifsem Benzol, unlöslich in Aether und Petroleum, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aceton. Aus letzterem krystallisirt die Verbindung in derben Nadeln; aus Essigäther in glänzenden Blättchen, welche beim Trocknen verwittern. Das Picrat krystallisirt aus Alkohol in dünnen, schwefelgelben, bei 190° schmelzenden Nadeln, das Chromat aus heifsem Wasser in viereckigen, orangefarbenen Tafeln. Mit Mercurichlorid giebt die Base eine Doppelverbindung, welche in Wasser leicht löslich ist und in feinen, bei 126 bis 128° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Methylcampheriminperbromid,



erhalten durch Versetzen der Lösung der Base mit Brom im molekularen Verhältnifs, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus heifsem Alkohol scheidet sich das Perbromid in glänzenden, röthlichen Nadeln ab, welche bei 133 bis 134° schmelzen. — Einwirkung von Salpetersäure auf Campheroxim. Erhitzt man Campheroxim mit dem zehnfachen Gewichte verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,42 spec. Gew., 5 Vol. Wasser) 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, zieht die Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man eine mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 44° schmelzende campherähnliche Masse. Löst man diese in alkoholischer Kalilösung, fällt die entstandene Kaliumverbindung mit Aether und zersetzt dieselbe durch Salzsäure, so erhält man dasselbe Camphenylnitramin, welches Angeli und Rimini, sowie Tiemann durch Einwirkung salpetriger Säure auf Campheroxim darstellten. Durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine stark abgekühlte Chloroformlösung des Campheroxims wird ebenfalls Camphenylnitramin gebildet. Als Nebenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Campheroxim entsteht eine stickstoffhaltige, aus Alkohol in sechsseitigen, bei 222°

schmelzenden Tafeln krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich identisch ist mit dem von Königs[1]) bei der Oxydation des Campheroxims mit Salpetersäure erhaltenen Körper vom Schmelzp. 215 bis 218°. — Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Campheroxim. Bei der Einwirkung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung auf Campheroxim entsteht ein sehr unbeständiges Nitrosoderivat als zähe grüne Masse, welches sich nicht weiter reinigen läfst. Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung unter Bildung eines gelben Oeles, welches bei der Destillation mit Wasserdampf Campher abscheidet. Auch durch Erhitzen des Nitrosoderivates mit wässerigem Alkali bildet sich Campher. *Kl.*

Martin Onslow Forster. Campheroxim. II. Theil. Die Aether des Campheroxims[2]). — Die Aether wurden dargestellt durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodalkyl auf Campheroxim. Es sind Sauerstoffäther; im geschlossenen Gefäfse mit Chlor- oder Bromwasserstoff erhitzt, geben die Methyl- und Aethyläther Alkylhaloid und Ammoniumsalz. Sie bilden wie das Campheroxim mit Säuren Salze, dagegen geben sie keine Platinchloriddoppelverbindung, auch reduciren sie ammoniakalische Silberlösung nicht. — Methyläther des Campheroxims, $C_{10}H_{16}:NO.CH_3$. 50 g Campheroxim wurden vier Stunden lang im Rückflufskühler mit einer Lösung von 7,5 g Natrium in 500 ccm Methylalkohol erhitzt unter allmählichem Zusatze von 50 bis 60 g Methyljodid. Der Aether ist ein farbloses Oel, von schwach campherartigem Geruch, siedet unter 357 mm Druck bei 181,5 bis 182,5° und unter 760 mm bei 210°. Dichte = 0,9631 bei 20/20° und = 0,9605 bei 20/4°; $[\alpha]_D$ = —13,05 bei 20°. Durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure wird der Methyläther nicht verändert, Alkalien zersetzen ihn unter Rückbildung des Oxims. Die Salze werden durch Wasser zersetzt; das Nitrat krystallisirt aus Benzol in langen, durchsichtigen Prismen, Schmelzp. 81 bis 82°, $[\alpha]_D$ in Benzollösung = —16,9°, in Alkohollösung = —23,4°, das Hydrojodid schmilzt bei 157° unter Zersetzung. Im geschlossenen Rohre mit Jodwasserstoff auf 130° erhitzt, zersetzt sich der Aether unter Bildung von Campher, Methyljodid und Ammoniumjodid; mit Salzsäure auf 160 bis 170° erhitzt, entsteht neben Methylchlorid und Chlorammonium Campholennitril. Der Aethyläther des Campheroxims ist ein dem Methyläther ähnliches Oel von angenehmem, fruchtartigem Geruche, siedet unter 336 mm Druck bei 185° und unter 765 mm bei 218 bis 219°. Dichte

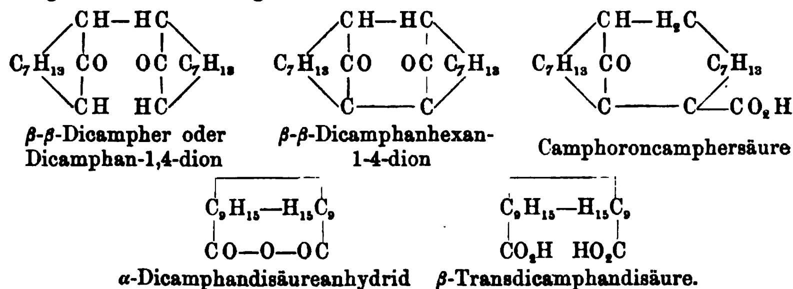
[1]) JB. f. 1893, S. 763. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1030—1050.

= 0,947 bei 23,5/23,5° und $[\alpha]_D$ = 19,0° bei 23,5°. Der Aether giebt kein krystallinisches Nitrat, verhält sich im Uebrigen ähnlich dem Methyläther, nur wurde bei der Einwirkung von Jodwasserstoff kein Campher gebildet. Benzyläther des Campheroxims, erhalten durch Behandlung von Campheroxim mit Benzylchlorid und einer Lösung von Natrium in Alkohol, ist ein blafsgelbes, geruchloses, etwas zähes Oel, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. $[\alpha]_D$ = — 16,4° bei 19,5° in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen zerfällt der Aether in Campherimin und Benzaldehyd. Sein Hydrojodid wurde als leicht zersetzliches gelbes Pulver erhalten, welches bei 91° unter Gasentwickelung schmilzt. Wird der Aether unter starker Kühlung mit Schwefelsäure gemischt, derart, dafs die Temperatur nicht über 0° steigt, so wird er vollständig in Campheroxim und einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ gespalten, welch letzterer identisch ist mit dem durch Auflösen von Benzylalkohol in Schwefelsäure erhaltenen. Beim Erhitzen des Aethers mit alkoholischer Salzsäure erhält man Benzylchlorid, Campholennitril und α-Benzylhydroxylamin. Das Acetylderivat des Campheroxims, dargestellt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf in Aether suspendirte Natriumverbindung des Campheroxims, ist ein gelbliches Oel; $[\alpha]_D$ = — 45,8° in alkoholischer Lösung. Bei der Destillation, sowie bei dem Erhitzen der alkoholischen Lösung auf 120° zerfällt es in Essigsäure und Campholennitril. Mit Phenylhydrazin zersetzt das Acetylderivat sich unter Bildung von Campheroxim und Acetylphenylhydrazin. Das Benzoylderivat des Campheroxims, analog dem Acetylderivat erhalten, krystallisirt aus Aceton in grofsen sechsseitigen Prismen, Schmelzp. 88 bis 90°, $[\alpha]_D$ = — 40,7°. Es löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol, wenig in kaltem Petroleum. Aus letzterem krystallisirt das Benzoylderivat in rhombischen Prismen, welche von Pope krystallographisch untersucht wurden. Gegen Phenylhydrazin verhält es sich wie das Acetylderivat. Campheroximhydrobromid, $C_{10}H_{16}:NOH.HBr$, wurde dargestellt durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Campheroxims in Eisessig. Als Nebenproduct wurde Campholennitril erhalten. Das Hydrobromid ist unlöslich in Petroleum und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol und Essigäther, weniger leicht in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton. Aus letzterem krystallisirt es in bei 174° schmelzenden prismatischen Nadeln. $[\alpha]_D$ = — 35,8° bei 22,5° in alkoholischer Lösung. Beim Schmelzen zersetzt sich das Hydrobromid in Campholennitril und Ammoniumbromid; auch durch Wasser und Essigsäure wird es unter Bildung von

Campholennitril zersetzt. Campheroximplatinchlorid, $(C_{10}H_{17}NO)_2 H_2PCl_6$, dargestellt durch Zufügen von Platinchlorid zu einer Lösung des Campheroxims in salzsäurehaltigem Aether, ist unlöslich in Aether, Benzol und Petroleum, sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in langen, rothen Prismen, welche bei 156,5° schmelzen und durch Wasser unter Bildung von Campheroxim zersetzt werden. Inactives Campheroxim, aus inactivem Borneol dargestellt, krystallisirt aus Aceton, Essigäther und Petroleum in diamantartigen Tafeln, welche von Pope krystallographisch untersucht wurden. Der Schmelzpunkt liegt, wie der der activen Modification, bei 118° und wird auch durch Mischung mit activem Campheroxim nicht verändert. Aus der Krystallform und dem Verhalten der Krystalle beim Schmelzen und Wiedererkalten schliefst Verfasser, dafs das inactive Campheroxim eine wahre racemische Verbindung sei, die beim Erhitzen in der Nähe des Schmelzpunktes in ein Gemisch der activen Modificationen übergeht. *Kl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung eines Gemenges von Dicampher und Dicamphendion aus Bromcampher. D. R.-P. Nr. 94498 [1]). — Durch Einwirkung von Natrium bei 90° auf Bromcampher in Toluol erhält man ein Gemenge von Dicampher, $(C_{10}H_{15}O)_2$, und Dicamphendion, $(C_{10}H_{14}O)_2$, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Ligroin getrennt werden. Mit Hydrazinchlorhydrat in essigsaurer Lösung bilden sie Dicamphanpyridazin, $(C_{10}H_{15})_2N_2$, bezw. Dicamphenpyridazin, $(C_{10}H_{14})_2N_2$. *Kl.*

G. Oddo. Gruppe des β-β-Dicamphers [2]). — Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromcampher [3]) entsteht ein Gemenge verschiedener Verbindungen, von denen Verfasser durch Behandlung mit Wasser folgende isoliren konnte:

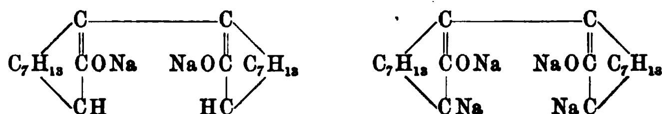


β-β-Dicampher oder Dicamphan-1,4-dion β-β-Dicamphanhexan-1-4-dion Camphoroncamphersäure

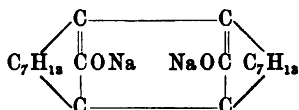
α-Dicamphandisäureanhydrid β-Transdicamphandisäure.

[1]) Patentbl. 18, 765. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 149—194. — [3]) Daselbst 23, II, 314.

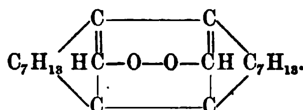
Zunächst entstehen aus dem Bromcampher neben Dicampher zwei Natriumverbindungen, Bi- und Tetranatriumcampher:



Letztere ist unbeständig und geht unter Abspaltung von Natrium in Binatriumdicamphenhexadiendiol über:



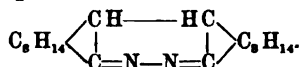
Der bei dieser Reaction frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Bromcamphers und anderer Verbindungen zu Campher und Borneol, und werden die Natriumverbindungen derselben, sowie die des Dicamphers durch Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd zersetzt. Das Binatriumdicamphenhexadiendiol kann dagegen durch Einwirkung von 2 Mol. Wasser unter Abspaltung von Natriumhydroxyd entweder β-β-Dicamphanhexan-1-4-dion oder Camphanoncamphersäure bilden, ferner unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser ohne Abspaltung von Natrium Dicamphandisäure. Aus der Constitution des Bromcamphers schliefst Verfasser auf die Richtigkeit der Formel des Dicamphers. Die Formel des Dicamphanhexan-1-4-dions ergiebt sich daraus, dafs dasselbe durch Reduction in Dicampher übergeführt wird, wie umgekehrt Dicampher durch Oxydation in Dicamphanhexandion. Beide sind Diketone und reagiren mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin. Das Dicamphanhexandion geht durch Erhitzen für sich oder mit Acetanhydrid in eine isomere, aber ungesättigte Verbindung über, welche nicht wie ein Keton reagirt, von Natrium in Dicamphanhexandion zurückverwandelt wird und durch Reduction mit Zink und Essigsäure Dicampher und Isodicampher bildet. Verfasser glaubt, dafs die Constitution durch folgende Formel auszudrücken sei:



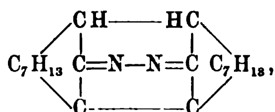
Die zweibasische Dicamphandisäure giebt mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre ein Anhydrid, welches durch Wasser in eine neue isomere Säure verwandelt wird. Für erstere, bei 265°

schmelzende Säure nimmt Verfasser eine fumaroide Form an, da das Alkalisalz mit Acetanhydrid die unveränderte Säure ergiebt, während die aus dem Anhydrid entstehende, bei 178 bis 180° schmelzende maleïnoide Form, mit Acetanhydrid behandelt, das Anhydrid abscheidet. Von diesem Anhydrid ist das oben erwähnte α-Dicamphandisäureanhydrid verschieden. Dasselbe bildet eine im freien Zustande nicht beständige Säure. Experimenteller Theil. Darstellung sämmtlicher Substanzen der Gruppe. 150 g Bromcampher in 1100 ccm Toluol werden mit 30 g Natrium fünf Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Die abgegossene Toluollösung wird mit Wasser geschüttelt und beide Lösungen getrennt mit Dampf destillirt. Aus der Toluollösung geht neben Toluol Campher und Borneol über und im Rückstande bleibt eine gelbe Masse, welche krystallinisch erstarrt. Man giefst das überstehende, etwas Säure enthaltende Wasser ab, wäscht den Rückstand und krystallisirt ihn einmal aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser, 2 : 1, dann aus Ligroin und Benzol, 4 : 1. Aus letzterer Lösung scheidet sich das Dicamphanhexandion krystallinisch ab, während die Mutterlauge nach Verdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig und Ligroin reinen Dicampher liefert. Die beim Schütteln der Toluollösung erhaltene wässerige Lösung wird durch Dampf von Campher etc. befreit, mit viel Wasser verdünnt und angesäuert. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol krystallisirt und mit verdünnter Sodalösung behandelt. Ungelöst bleibt α-Dicamphandisäureanhydrid, in Lösung gehen β-Transdicamphandisäure und Camphanoncamphersäure. Letztere ist in alkalihaltigem Wasser kaum löslich und kann dadurch von der Dicamphandisäure leicht getrennt werden. β-β-Dicampher (β-β-Dicamphan-1-4-dion) bildet sich, aufser nach obiger Methode, noch 1. durch Reduction des Dicamphanhexan-1-4-dions mit Zink und Essigsäure, 2. durch Reduction des Dicamphenhexadienperoxyds, wobei zugleich Isodicampher gebildet wird, 3. aus dem Gemisch von Dicampher und Dicamphanhexandion, welches bei der Einwirkung von Natrium auf Bromcampher erhalten wird, durch dieselbe Reduction. Der Dicampher krystallisirt in weifsen, bei 165 bis 166° schmelzenden Prismen, siedet über 350° unter theilweiser Zersetzung. Molekulargewichtsbestimmung ergab 290 (berechnet 302). $[\alpha]_D = - 28^{0} 4'$ bei 27° in 5 proc. Benzollösung, $[\alpha]_D = - 4^{0} 69'$ bei 22° in $2^1/_2$ proc. Alkohollösung. Von den zwei Ketonsauerstoffatomen, welche der Dicampher besitzt, reagirt nur eines mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 142 bis 145°. Mit

Hydrazinchlorhydrat in essigsaurer Lösung reagiren beide Sauerstoffatome des Dicamphers. Neben einem noch nicht untersuchten Körper, welcher in Essigsäure schwer löslich ist und aus Ligroin in bei 146 bis 147° schmelzenden, blendend weifsen Schüppchen krystallisirt, bildet sich als Hauptproduct Dicamphandihydropyridazin oder Dicamphanazin:



Blendend weifse Schüppchen, leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Schmelzp. 155 bis 156°, $[\alpha]_D = + 118° 8'$ bei 22° in 5proc. Benzollösung. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 281 (berechnet 298). Die Base ist wenig beständig, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie leicht zersetzt. Sie giebt ein Chlorhydrat in weifsen Nadeln, welches beim Erhitzen auf 265° nicht verändert wird, ein bei 200° sich zersetzendes Aurochlorat und ein bei 185 bis 186° schmelzendes, aus Alkohol in gelben Schüppchen krystallisirendes Pikrat. Jodmethyl bildet ein bei 207 bis 208° schmelzendes Monojodmethylat in weifsen, prismatischen Nadeln. Isodicampher, erhalten bei der Reduction des Dicamphenhexadienperoxyds neben Dicampher, giebt mit Hydrazinchlorhydrat eine Verbindung, in der nur ein Sauerstoff ersetzt ist, $C_{10}H_{15}O.C_{10}H_{17}N_2$. Schmelzp. 165 bis 166°. Dicamphanhexan-1-4-dion ist leicht darzustellen, indem man Dicampher in auf 200° erhitztes, geschmolzenes Aetzkali fallen läfst. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln oder in dreieckigen, citronengelben Täfelchen. $[\alpha]_D = + 331°$ bei 27° in 3,5proc. Benzollösung, $[\alpha]_D = + 381°$ bei 24° in 2,9proc. Alkohollösung. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 319 (berechnet 300). Das Dicamphanhexandion bildet ein Oxim und mit Phenylhydrazin ein in rothen Schüppchen krystallisirendes, bei 117 bis 118° schmelzendes Hydrazon, welches durch längeres Kochen mit Alkohol oder Wasser in ein in gelben Prismen krystallisirendes, bei 177 bis 178° schmelzendes Isomeres übergeführt wird. Durch Kochen mit Hydrazinchlorhydrat in essigsaurer Lösung bildet das Dicamphanhexandion Dicamphanhexanazin:

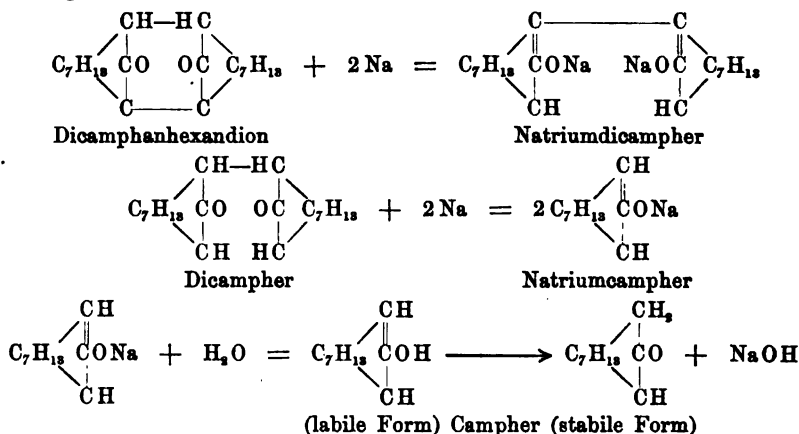


in weifsen, naphtalinähnlichen Schuppen, welche bei 201 bis 202° schmelzen. $[\alpha]_D = + 52° 6'$ bei 27° in 5proc. Lösung. Mole-

kulargewichtsbestimmung ergab 281 (berechnet 296). Das Chlorhydrat krystallisirt in bei 230 bis 235° schmelzenden Nadeln, das Golddoppelsalz in prismatischen Täfelchen, das Platindoppelsalz in Prismen und ebenso das Pikrat. Das Azin addirt mit der gröfsten Leichtigkeit Jodmethyl und bildet ein bei 201 bis 202° schmelzendes Jodmethylat, $(C_{10}H_{14}N_2)_2 JCH_3$. Dieses geht durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in ein Oxydhydrat, $(C_{10}H_{14}N)_2 . CH_3 . OH$, über, kleine, sehr hygroskopische Nadeln, welches ein in weifsen Nädelchen krystallisirendes, bei 170° schmelzendes Chlorid, ein Aurochlorat in Schüppchen vom Schmelzp. 190 bis 192° und ein bei 210° sich zersetzendes Pikrat von warzenförmigen Aggregaten bildet. Brom wirkt auf Dicamphanhexandion in Eisessiglösung nicht ein. Dicamphenhexadienperoxyd kann dargestellt werden 1. durch Erhitzen des Dicamphanhexandions für sich oder mit Acetanhydrid, 2. durch successive Einwirkung von Natrium, Kohlensäure und Wasser auf Bromcampher. Gelbe, prismatische Schuppen, welche bei 155 bis 156° schmelzen. $[\alpha]_D = + 296°$ bei 16° in 3,5 proc. Benzollösung, $[\alpha]_D = + 345° 7'$ bei 15° in 2,9 proc. Alkohollösung. Mit 4 At. Brom giebt das Peroxyd ein Additionsproduct, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt es nicht. Durch Kochen mit Natrium in Toluollösung wird es in Dicamphanhexandion zurückverwandelt, durch Zink und Essigsäure zu Dicampher und Isodicampher reducirt. Camphanoncamphersäure, auf oben angegebene Weise dargestellt, bildet monokline, bei 224 bis 225° schmelzende Krystalle. $[\alpha]_D = + 98° 36'$ bei 12,6° in 4,75 proc. Alkohollösung. Die Molekulargewichtsbestimmung in Essigsäure ergab 290 (berechnet 318). Die Säure giebt weder ein Oxim, noch ein Hydrazon; durch Acetanhydrid, sowie Acetylchlorid kein Acetylderivat. Charakteristisch für die Säure ist die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes in überschüssigem Alkali. Das Silbersalz zersetzt sich leicht am Lichte; der Methylester schmilzt bei 94 bis 95° der Aethylester bei 79°. Beide krystallisiren in Nadeln. Brom wirkt auf die Säure nicht ein. β-Transdicamphandisäure scheidet sich aus Alkohol in monometrischen, bei 265 bis 266° schmelzenden Krystallen ab. In Benzol ist sie kaum löslich. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 281 (berechnet 336). $[\alpha]_D = + 90° 6'$ bei 18,5° in 2,25 proc. Alkohollösung. Die Säure giebt ein unlösliches Calciumsalz, ein neutrales Silbersalz, sowie ein nach der Formel $C_{20}H_{32}O_4 . C_{20}H_{31}O_4K$ zusammengesetztes saures Kaliumsalz. β-Cisdicamphandisäureanhydrid wird erhalten durch Erhitzen der β-Transdicamphandisäure mit Acetylchlorid im geschlossenen

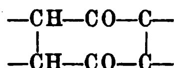
Rohre als weifse Krystallmasse, welche bei 162° schmilzt. β-Cis-dicamphandisäure, dargestellt durch Lösen des Anhydrids in Natronhydrat und Fällen mit Salzsäure, krystallisirt in bei 178 bis 180° schmelzenden Schüppchen. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht daraus dasselbe Anhydrid wie aus der Trans-Säure. Auf die Natriumsalze beider Säuren wirkt Essigsäure (wie oben bemerkt) verschieden ein. α-Dicamphandisäureanhydrid, aus dem Gemenge der durch Einwirkung von Natrium auf Bromcampher erhaltenen Producte auf oben angegebene Weise isolirt, bildet blendend weifse, bei 143 bis 144° schmelzende Blättchen. $[\alpha]_D = -142°$ bei 14° in 1,1 proc. Alkohollösung. Durch Erhitzen des Anhydrids mit Kalihydrat und Fällen mit Silbernitrat erhält man das Salz der α-Dicamphandisäure, welche in freiem Zustande nicht beständig ist. *Kl.*

G. Oddo. Einwirkung von Natrium auf Dicampher und über die Gegenwart der Gruppe $-H_2C.CO.CH=$ im Molekül des Camphers [1]). — In der vorigen Arbeit hat Verfasser gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Natrium und Wasser auf Bromcampher neben anderen Producten ββ-Dicampher und ββ-Dicamphanhexan-1-4-dion entsteht. Derselbe zeigt ferner, dafs umgekehrt Dicamphanhexandion durch Einwirkung von Natrium in Toluollösung in Natriumdicampher und dieser unter Aufnahme von Wasserstoff in Dicampher übergeht. Ebenso bildet Dicampher durch Einwirkung von Natrium in Toluollösung eine Natriumverbindung, welche durch Wasser in Natronhydrat und Campher zerlegt wird:



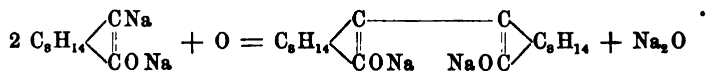
[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 197—203.

Aus diesen Reactionen schliefst Verfasser auf die Gegenwart der Gruppe:



im Dicamphanhexandion, resp. der Gruppe $-H_2C-CO-CH<$ im Campher und weiter auf die Unrichtigkeit der von Kékulé und Bredt befürworteten Campherformeln. Wird bei der Einwirkung von Natrium auf Bromcampher die Luft ausgeschlossen und im Wasserstoffstrom gearbeitet, so entsteht bei der Behandlung mit Wasser nur Campher, Borneol und Dicampher, dagegen keine Spur von Dicamphanhexandion und der Säuren. *Kl.*

G. Oddo. Einwirkung von Natrium auf Campher [1]). — In zwei früheren Arbeiten [2]) zeigte Verfasser, dafs Bromcampher in Toluollösung durch successive Einwirkung von Natrium und Wasser bei Gegenwart von Luft in Dicampher und Dicamphanhexandion übergeführt wird und umgekehrt Dicamphanhexandion durch Natrium und Wasser wieder in Dicampher und Campher zurückverwandelt werden kann. Zur Vervollständigung der Versuchsreihe blieb noch übrig, zu zeigen, dafs auch der Campher selbst bei dieser Behandlung in die Verbindungen der Dicamphergruppe übergeführt werden kann. Andere Ketone geben, wie frühere Arbeiten zeigen, thatsächlich Dinatriumverbindungen. So wird Benzophenon durch successive Einwirkung von Natrium, Kohlendioxyd und Wasser in Benzilsäure verwandelt und Brühl [3]) erhielt auf ähnliche Weise aus dem Menthon eine Menthondicarbonsäure. Dagegen vom Campher glaubt Baubigny [4]), welcher die Einwirkung von Natrium auf Campher zuerst studirte, dafs sich nur Mononatriumverbindungen bilden und zwar gleiche Moleküle Mononatriumcampher und Mononatriumborneol. Andererseits glaubt Brühl [3]) aus der Gegenwart von Diäthylcampher in dem aus Natriumcampher dargestellten Aethylcampher schliefsen zu dürfen, dafs sich bei der Einwirkung von Natrium auf Campher auch Dinatriumcampher bilde. Verfasser hat nun früher gezeigt, dafs die Natriumverbindung des Dicamphers durch den Sauerstoff der Luft zu Dicamphanhexandion oxydirt wird, der bei der Einwirkung von Natrium auf Campher etwa entstandene Dinatriumcampher müfste also analoger Weise in Natriumdicampher übergehen nach der Formel:



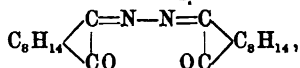
[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 203—207. — [2]) Vorstehende Referate. — [3]) JB. f. 1891, S. 1361. — [4]) Ann. chim. phys. [4] 19, 121.

Vom Dinatriumcampher aus müfste sich dann die ganze Reihe der Dicampherverbindungen erhalten lassen. Nach der Methode von Baubigny arbeitend hat Verfasser in der That dieselben Producte, wie bei der Einwirkung von Natrium auf Bromcampher erhalten, wenn auch in geringerer Menge (circa 6 Proc. des angewandten Camphers). Dicamphanhexandion wurde durch Schmelzpunkt, sowie Darstellung des Azins und des Jodmethylats nachgewiesen. Ebenso wurde die Gegenwart von Dicampher, Camphanoncamphersäure, β-Dicamphandisäure und α-Dicamphandisäureanhydrid bestimmt erkannt. Während also bewiesen ist, dafs durch Einwirkung von Natrium auf Campher in Toluollösung die Dinatriumverbindung gebildet wird, hat Verfasser übereinstimmend mit Beckmann[1]) gefunden, dafs bei Ausführung der Reaction in Aetherlösung sich das bei 156° schmelzende $\alpha\alpha$-Dicamphandiol oder Campherpinakon



bildet, und zwar in einer Ausbeute von 5 bis 6 Proc. Bei fünfstündigem Kochen mit Natrium in Toluollösung bleibt es unverändert. Diese grofse Beständigkeit bildet einen bemerkenswerthen Unterschied der Verbindungen der $\alpha\alpha$-Dicampherreihe gegenüber denen der $\beta\beta$-Reihe. *Kl.*

G. Oddo. Notizen über einige Substanzen der Camphergruppe[2]). — I. Einwirkung von Hydrazin auf Campherchinon. Bei der Einwirkung von Hydrazinchlorhydrat auf Campherchinon in essigsaurer Lösung entsteht Biscamphanonazin:



welches aus Alkohol in bei 217 bis 218° schmelzenden Schüppchen krystallisirt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure wurde es in Campherchinon und Hydrazin gespalten, Zink reducirt das Biscamphanonazin in essigsaurer Lösung zu Aminocampher, welcher mit Salzsäure ein bei 226 bis 228° unter Zersetzung schmelzendes Chlorhydrat liefert und identisch ist mit dem von Claisen und Manasse aus Isonitrosocampher gewonnenen β-Aminocampher. — II. Oxydation des Campherchinons zu Camphersäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1519; f. 1896, S. 1517. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 117—131.

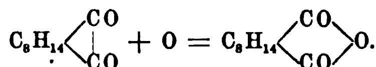
bei 150°. Während bei 115 bis 125° keine Einwirkung stattfindet, wird durch vierstündiges Erhitzen auf 150° das Chinon vollständig in Camphersäure übergeführt. — III. Ueber die Stellung des Broms in der Bromcamphocarbonsäure und im Bromcampher. Camphocarbonsäure wird durch Natriumnitrit in Isonitrosocampher verwandelt, dagegen bleibt Bromcamphocarbonsäure unverändert. Verfasser schliefst daraus, dafs letztere Säure das Brom am β-Kohlenstoffatom $-CBr(CO_2H)CO-$ enthalten mufs und auch im Bromcampher, welcher leicht aus der Carbonsäure darzustellen, das Brom in derselben Stellung sich befinde. — Ueber α- und β-Dibromcampher. Durch Einwirkung von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. α-Dibromcampher entsteht neben gewöhnlichem Bromcampher (Schmelzp. 71 bis 76°) ein Dibromdicampher, $(C_{10}H_{15}BrO)_2$, welcher aus Ligroin in grofsen, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. *Kl.*

O. Manasse und E. Samuel. Reactionen des Campherchinons [1]). — In der Hoffnung, durch das Studium von Umwandlungsproducten des Campherchinons Beiträge zur weiteren Aufklärung der Campherfrage zu gewinnen, wurde die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Brom auf Campherchinon untersucht. — *Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.* 10 g fein gepulvertes Campherchinon wurden unter Eiskühlung langsam in 150 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die etwas bräunlich gefärbte Lösung nach kurzem Stehen auf Eis gegossen. Es scheidet sich eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ als klebrige, bald fest werdende Masse ab, welche aus Wasser umkrystallisirt in feinen, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten wurde. Dieselben verlieren das Krystallwasser schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf 50°, ferner beim Kochen mit Ligroin. Aus letzterem scheidet sich die wasserfreie Säure in langen, feinen Nadeln ab, welche bei 97 bis 98° schmelzen und an der Luft Wasser anziehen. In Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol ist sowohl die wasserfreie wie die wasserhaltige Form leicht löslich. Gegen Permanganat ist die Säure ziemlich beständig, während sie durch Brom und Natronlauge rasch zersetzt wird. Durch Erhitzen mit 50proc. Schwefelsäure auf 100° wird sie kaum verändert, scheint demnach nicht einen der Pinonsäure [2]) ähnlichen, leicht spreng-

[1]) Ber. 30, 3157—3161. — [2]) v. Baeyer, JB. f. 1896, S. 1554.

baren Ring zu enthalten. Die Säure ist einbasisch, giebt ein bei 163 bis 164° schmelzendes Oxim, $C_{10}H_{17}O_3N$, welches aus Chloroform in schimmernden Blättchen krystallisirt, ein bei 123 bis 124° schmelzendes Phenylhydrazon, $C_{16}H_{22}N_2O_2$, und ein bei 217 bis 218° schmelzendes Semicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O_3$. Unter gewissen Bedingungen tritt bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Campherchinon eine zweite Säure als Nebenproduct auf, welche in Wasser schwerer löslich ist wie die Säure $C_{10}H_{16}O_3$ und in silberglänzenden, bei 113° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Permanganat zersetzt diese Säure augenblicklich. — *Verhalten des Campherchinons gegen Brom.* Durch Einwirkung von Bromdampf auf Campherchinon erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}B_3O_3$, welcher nach Entfernung des anhaftenden Broms und Bromwasserstoffs durch Stehenlassen im Vacuum über Aetzkali und Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen, glänzenden, bei 197 bis 198° schmelzenden Prismen erhalten wurde. Die Verbindung — vielleicht ein Tribromcamphersäureanhydrid — ist beständig gegen Permanganat und geht beim Kochen mit Alkalien in Lösung unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer ungesättigten Säure. Fügt man zu trocknem Campherchinon so lange Brom, bis keine Reaction mehr erfolgt, und erwärmt zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf dem Wasserbade, so erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_3$, welche verschieden ist von dem π-Dibromcamphersäureanhydrid Kipping's. Aus Alkohol scheidet dieselbe sich in langen, bei 137 bis 138° schmelzenden Nadeln ab. Gegen Permanganat und Alkali verhält sie sich wie der Körper mit 3 Bromatomen. *Kl.*

Ossian Aschan. Zinkstaub als oxydirendes Agens in Gegenwart von Eisessig [1]). — Wird reines Campherchinon in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt, so bildet sich neben kleinen Mengen einer flüssigen Säure und einer festen indifferenten Substanz in der Hauptsache Camphersäureanhydrid, Schmelzp. 220°. Das Campherchinon nimmt also Sauerstoff auf nach folgender Formel:



Der Sauerstoff kann nur dem Zinkstaub entstammen. In gewöhnlichen Fällen geht dieser Sauerstoff in Gegenwart von Säuren in Wasser über; nur wenn leicht oxydable Körper zugegen sind, scheint es zu Oxydationszwecken verbraucht zu werden. Das

[1]) Ber. 30, 657—658.

Camphorchinon ist eine sehr leicht oxydirbare Verbindung, bei seiner Bildung aus Camphocarbonsäure[1]) geht es, wenn es in der alkalischen Lösung mit dem Manganschlamm stehen bleibt, in Camphersäureanhydrid resp. Camphersäure über. Falls andere cyklische α-Diketone nicht ebenso leicht unter Oxydation spaltbar sind, würde die eminente Oxydirbarkeit des Campherchinons darauf hindeuten, dafs in dem Theile des Campherkerns, der die Ketongruppe enthält, eine ungewöhnliche Spannung vorhanden sei.

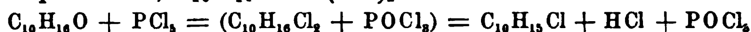
Kl.

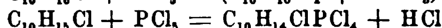
Iw. Kondakow und Th. Gorbunow. Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon[2]). — Dihydrocarvon wurde in der fünffachen Menge Petroläther gelöst und bei — 20° mit Bromwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stunden wurde der Petroläther im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Eiswasser gewaschen und mit Aethyläther ausgezogen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über Natronsulfat und Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum fractionirt. Drei Viertel des ganzen Productes gingen unter 10 mm Druck bei 113 bis 115° über, der Rest zwischen 115 und 154°. Die erste Fraction erwies sich als fast reines Carvenon, der höher siedende Antheil enthielt neben Carvenon ein bromhaltiges Product, welches durch Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ebenfalls in Carvenon übergeführt wurde. Die Behandlung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung ergab ebenfalls nur Carvenon, ohne jedes Nebenproduct. Das so erhaltene Carvenon siedet bei 232 bis 233°, specifisches Gewicht bei 20° = 0,921 und n_D = 1,47664. Das Carvenon giebt mit Bromwasserstoffessigsäure ein Bromproduct, welches bei 10 mm Druck zwischen 115 bis 154° überdestillirt und mit dem aus Caron und Dihydrocarvon erhaltenen Additionsproduct identisch ist. Wahrscheinlich ist diese Bromverbindung ein Derivat des unbekannten Ketons $\Delta 4.8$. Verfasser wollen das Verhalten des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons zu organischen Säuren und Halogenwasserstoffsäuren untersuchen zwecks Feststellung der isomerisirenden Wirkung der letzteren und Vergleichung der erhaltenen Halogenwasserstoffverbindungen, sowie Aufklärung des Ueberganges der drei Verbindungen in einander. Festgestellt wurde bis jetzt, dafs das Dihydrocarvon durch Chlorwasserstoffessigsäure bei Zimmertemperatur vollständig in Chlorwasserstoffdihydrocarvon (?) umgewandelt wird. Dasselbe siedet bei 15 mm Druck zwischen 155,5 und 157°, spec. Gew. bei

[1]) Ber. 27, 1446. — [2]) J. pr. Chem. 56, 248—259.

$20^0 = 1{,}0266$, $\alpha_D = -11{,}72$ und $n_D = 1{,}47877$. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht es über in Caron, welches unter 15 mm Druck bei 101 bis 102° siedet. $d_{21^0}^{21^0} = 0{,}9575$, $n_D = 1{,}4766$ und $\alpha_D = +174{,}36^0$ in 10proc. alkoholischer Lösung. Durch Permanganat wird das Caron entgegen der Behauptung v. Baeyer's [1]) leicht oxydirt. *Kl.*

John Addyman Gardner und George Bertram Cockburn. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon [2]). — Während Marsh und Gardner [3]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher in der Kälte zwei isomere Chlorcamphenhydrochloride $C_{10}H_{16}Cl_2$ erhielten, welche beide dasselbe Chlorcamphen lieferten, entsteht bei sechswöchentlichem Stehen eines Gemenges von Fenchon mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur und Eingiefsen des Productes in Wasser neben einem chlorhaltigen Körper (wahrscheinlich $C_{10}H_{15}Cl$) eine krystallinische, Chlor und Phosphor enthaltende Verbindung, die Chlorfenchenphosphonsäure, $C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2$:


$$C_{10}H_{16}O + PCl_5 = (C_{10}H_{16}Cl_2 + POCl_3) = C_{10}H_{15}Cl + HCl + POCl_3$$


$$C_{10}H_{15}Cl + PCl_5 = C_{10}H_{14}ClPCl_4 + HCl$$


$$C_{10}H_{14}ClPCl_4 + 3H_2O = C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2 + 4HCl.$$

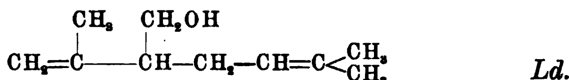
Die durch Ueberführen in das Natriumsalz gereinigte Säure krystallisirt aus Aceton in Tafeln, Schmelzp. 196°, $[\alpha]_D = 7^0 56'$. Sie ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Wasser nur wenig löslich. Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz $C_{10}H_{14}ClPO_3Na_2$ krystallisirt aus Aetheralkohol in Nadeln. Blei-, Baryum- und Kupferverbindung wurden als amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge erhalten, das ebenfalls amorphe Silbersalz ist in heifsem Wasser etwas löslich. *Kl.*

Ph. Barbier und G. Léser. Sur le licarhodol droit [4]). — Die Existenz des *Rechts-Licarhodols* ist von einigen Chemikern bezweifelt worden, deshalb wird diese Frage ausführlich behandelt. Das linksdrehende *Likareol* wird mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° erhitzt, dabei entsteht der bei 119 bis 120° siedende Essigsäureester des Licarhodols, aus dem der Alkohol durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge abgeschieden wird. Das *Licarhodol* ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das rechts dreht; $[\alpha]_D = 4^0 8'$, die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O$. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert das Licarhodol Terebinsäure, Lävulinsäure und Aceton. Bei gemäfsigter

---

[1]) Ber. 27, 1920. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 1156—1159. — [3]) Dieser JB., S. 2256. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 590—596.

Oxydation wurden erhalten: *Methylheptenon*, *Lemonal*, *Methylheptenoncarbonsäure* und eine braune, ölige, stark riechende Substanz. Nach dem Ergebnisse der angestellten Versuche wird dem Licarhodol folgende Constitutionsformel gegeben:



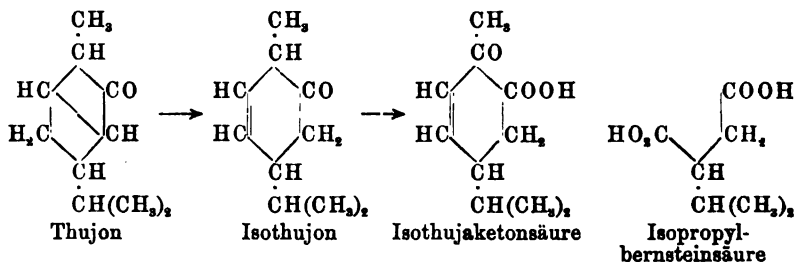
Ld.

O. Wallach. Ueber Verbindungen der Thujonreihe[1]. — Verfasser hatte die durch Oxydation des Thujon entstehenden Ketonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ als ungesättigte Verbindungen aufgefafst[2], im Gegensatz zu Semmler[3]. Zur Aufklärung wurden folgende Versuche angestellt. Aus den Thujaketonsäuren wurden durch Sättigung methylalkoholischer Lösungen mit Salzsäure gechlorte Ester erhalten, welche schwer zu reinigen waren, dagegen liefsen sich die Halogenwasserstoffadditionsproducte der Thujaketoximsäuren leicht rein erhalten. Das Chlorhydrat der α-Thujaketoximsäure schmilzt bei 128 bis 129°, das Bromhydrat bei 176 bis 177°. Die Säuren enthalten also eine Aethylenbindung oder sonst eine sehr leicht lösliche Bindung, wie solche für Pinen vorausgesetzt wurde[4]. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit verhalten sich die Thujaketonsäuren verschieden. Die α-Säure giebt die bei 141,5° schmelzende Semmler'sche Bicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, welche gesättigt ist, während die β-Säure eine der Semmler'schen Säure isomere, aber ungesättigte, bei 113 bis 114° schmelzende Säure liefert. Daher mufs die β-Thujaketonsäure ungesättigt sein. Die α-Säure geht bei der Destillation in die β-Säure über, ferner entsteht bei der Oxydation des Thujons bei 0° fast reine α-Säure, während bei höherer Temperatur sich vorwiegend β-Säure bildet. Es ist deshalb anzunehmen, dafs die gesättigte α-Säure eine leicht lösliche und verschiebbare Bindung enthält[5], welche, analog der Umwandlung von Pinen in Dipenten, durch Säuren und höhere Temperatur in eine Aethylenbindung verwandelt wird. Das bei der trockenen Destillation der Thujaketonsäure erhaltene Keton $C_9H_{16}O$[6] wird am besten durch Ueberführen in das bei 143° schmelzende Semicarbazon rein erhalten. Es condensirt sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriummethylat zu einer in weifsen Nadeln krystallisirenden, bei 170° schmelzenden Monobenzylidenverbindung. Bei der Reduction giebt das Keton einen

---

[1] Ber. 30, 423—428. — [2] JB. f. 1893, S. 1542. — [3] JB. f. 1892, S. 1633 ff. — [4] Ann. Chem. 239, 50; 286, 118; Ber. 24, 1541. — [5] Nachr. d. G. d. W. Gött. 1896, S. 69. — [6] Ann. Chem. 272, 116; 275, 166.

ungesättigten Alkohol, $C_9H_{17}OH$, der sich leicht in ein isomeres gesättigtes Oxyd überführen läfst[1]). Bei der Oxydation mit Permanganat geht der Alkohol in das Glycerin $C_9H_{17}(OH)_3$ über, welches bei 10 mm Druck zwischen 160 und 165° siedet und bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein pinolartig riechendes, bei 160 bis 165° siedendes Oel liefert. Die Analyse des letzteren ergab auf die Formel C_9H_6O stimmende Werthe, während das durch Brom in Eisessiglösung daraus erhaltene, bei 124,5° schmelzende Bromid nach der Formel $C_9H_{15}BrO_2$ zusammengesetzt erscheint. Isothujon, erhalten aus Thujon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure[2]), geht bei vorsichtiger Oxydation in Isothujaketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, über. Dieselbe ist gesättigt, siedet bei 271 bis 273° fast ohne Zersetzung, unter 12 mm Druck bei 142 bis 143°, bildet ein bei 193° schmelzendes Semicarbazon und eine bei 153° schmelzende Oximsäure. Bei der Behandlung mit Natriumhypobromit zerfällt sie unter Abspaltung von Bromoform und Bromkohlenstoff in Isopropylbernsteinsäure vom Schmelzp. 115 bis 116°. — Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, erhalten durch Reduction von Isothujon[3]), giebt bei der Oxydation Verbindungen, deren Auftreten weder bei dem Menthon noch dem Tetrahydrocarvon beobachtet wurde, daher hier keine physikalische, sondern chemische Isomerie vorliegt. Die bei der Oxydation mit Chromsäure erhaltene Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, deren Semicarbazon bei 174,5° schmilzt, liefert bei der Behandlung mit Natriumhypobromit eine bei 134,5° schmelzende zweibasische Säure, $C_9H_{16}O_4$. Aufserdem entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure aus Thujamenthon noch ein Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 41°, dessen Oxim bei 156° schmilzt. Unter Zugrundelegung der von Semmler für Thujon vorgeschlagenen Formel würde der Uebergang in Isothujon und der Abbau des letzteren durch folgende Formeln auszudrücken sein:

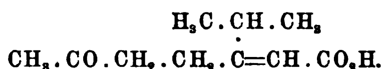


[1]) Ann. Chem. 275, 169. — [2]) Daselbst 286, 101; Ber. 28, 1958. — [3]) Ann. Chem. 286, 105; Ber. 28, 1958.

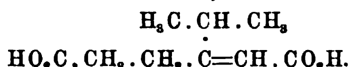
wobei unerklärt bleibt, warum das Reductionsproduct des Isothujons verschieden ist vom Tetrahydrocarvon, falls nicht die bisherige Auffassung der Constitution des letzteren irrthümlich ist.

Kl.

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler. Ueber den Abbau von Tanacetketonsäure [1]). — Tanacetketonsäure, aus Tanaceton durch Oxydation mit Permanganat bei niederer Temperatur in bei 74,5° schmelzenden Blättchen erhalten, liefert eine bei 168° schmelzende Oximsäure und geht durch alkalische Bromlösung in die gesättigte, bei 141 bis 142° schmelzende Tanacetogendicarbonsäure über. Durch Erhitzen auf 150° im luftleeren Raume, auch bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung geht die Tanacetketonsäure über in β-Tanacetketonsäure (Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure):



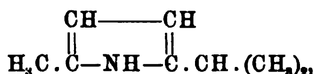
Sie ist in Wasser schwerer löslich als die α-Säure und krystallisirt daraus in bei 78° schmelzenden Nadeln. Das Oxim schmilzt bei 103 bis 104°. Durch Brom in alkalischer Lösung geht sie über in die bei 116 bis 118° schmelzende β-Tanacetogendicarbonsäure (Methoäthyl-3-hexen-2-disäure):



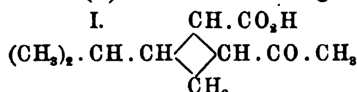
Abbau der β-Tanacetketonsäure und der β-Tanacetogendicarbonsäure. Während aus der α-Reihe einfache Umwandlungsproducte nur schwer erhältlich sind, lassen sich die Glieder der β-Reihe leicht abbauen. Aus β-Tanacetketonsäure entsteht durch Einwirkung von Permanganat in alkalischer Lösung ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon, (Isobutyryläthylmethylketon), (Methyl-2-heptandion-3-6), $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, als neutrales, in Wasser ziemlich lösliches Oel. Siedep. 102 bis 106° bei 23 mm Druck, Volumengewicht = 0,9402 bei 20°, $n_D = 1{,}4321$. Es bildet ein bei 132° schmelzendes Dioxim und geht durch Brom in alkalischer Lösung unter Bromoformabspaltung über in ω-Dimethyllävulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure), $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, welche auch durch Oxydation der β-Tanacetogendicarbonsäure mittelst Permanganat erhalten wird. Die Ketonsäure schmilzt bei 32° und siedet unter 22 mm Druck bei 145 bis 146°. Das ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon geht durch Er-

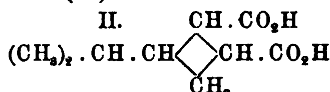
[1]) Ber. 30, 429—443.

hitzen mit alkoholischem Ammoniak über in α-Methyl-α_1-Isopropylpyrrol:

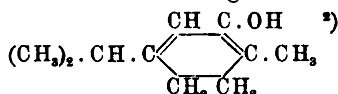


basisch riechendes, einen mit Salzsäure gefärbten Fichtenspan roth färbendes Oel. Vol.-Gew. = 0,9051 bei 20°, n_D = 1,4988. — Constitution der β-Tanacetonabkömmlinge. Verfasser schliefsen aus der Bildung der Isopropylbernsteinsäure beim Schmelzen der Tanacetonderivate mit Kalihydrat auf das Vorhandensein der Gruppe $.C.(CH_3)_2$, ferner, aus der Oxydation der β-Tanacetketonsäure zu dem $.CO.CH_3$ enthaltenden Diketon, auf das Vorkommen der Gruppe $.C.CH_3$. Diese beiden Gruppen müssen im Tanaceton durch drei in einer Reihe angeordnete Kohlenstoffatome getrennt sein, da Tanacetoxim durch verdünnte Schwefelsäure in Carvacrylamin übergeführt wird. Aus der Umwandlung der ungesättigten β-Tanacetogendicarbonsäure in ω-Dimethyllävulinsäure unter Abspaltung von Oxalsäure ergiebt sich die oben mitgetheilte Formel für β-Tanacetketonsäure. Hierdurch ist auch die Umwandlung der α-Tanacetketonsäure in das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid aufgeklärt, es bildet sich zuerst die β-Säure und diese geht unter zweimaliger Anlagerung und Abspaltung von Wasser in Methoäthylheptenonolid über. — Constitution des Tanacetons und der α-Abkömmlinge. Die beschriebenen Versuche bestätigen die von Semmler[1]) für Tanaceton aufgestellte Formel. Daraus ergiebt sich die Constitution der α-Tanacetketoncarbonsäure (I.) und α-Tanacetogendicarbonsäure (II.):



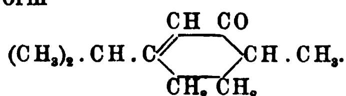


Nach der Formel ist die Dicarbonsäure eine substituirte Bernsteinsäure. Die leichte Umwandlung der Dicarbonsäure in das entsprechende Anhydrid bestätigt dieses. Beim Erhitzen für sich oder mit Mineralsäuren geht die α-Tanacetketoncarbonsäure in die inactive β-Säure über, deren Formel oben nachgewiesen wurde. Mithin ist der Schlufs gerechtfertigt, dafs dem aus dem optisch activen gesättigten Tanaceton entstehenden inactiven ungesättigten Carvotanaceton die analoge Formel zukomme:

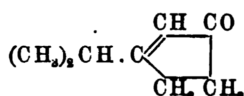


[1]) Ber. 27, 896. — [2]) Daselbst, S. 895.

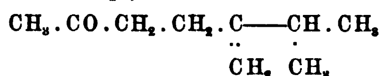
bezw. die labile Form



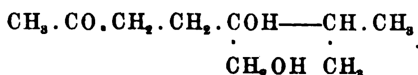
Tanacetphoron entsteht bei der Destillation von α-Tanacetogendicarbonsäure mit Natronkalk, ist ungesättigt, siedet unter 13 mm Druck bei 89 bis 90° und giebt bei der Oxydation ω-Dimethyllävulinsäure. Verfasser nehmen an, daſs das Phoron aus der zuerst gebildeten β-Tanacetogendicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser entstehe und ihm die Formel zukomme:



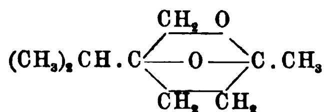
Tanacetketon [Thujaketon][1]) kann nur nach der Formel:



zusammengesetzt sein und muſs als Methyl-2-methan-3-heptanon-6 bezeichnet werden. Die früher[2]) aufgestellte Formel ist zu verwerfen. — Abbau des Tanacetketons. Oxydirt man Tanacetketon mit verdünnter Permanganatlösung bei Zimmertemperatur derart, daſs auf 1 Mol. Keton 1 At. Sauerstoff kommt, so bildet sich zuerst ein Ketonglycol:



Durch Destillation im luftverdünnten Raume oder im Dampfstrom geht dasselbe in Tanacetogendioxyd, $C_9H_{16}O_2$, über, dem die Formel:



zukommen muſs. Es ist ein mentholartig riechendes Oel, siedet bei 19 mm Druck zwischen 72 bis 75°, hat die Dichte 0,9775 bei 20° und $n_D = 1{,}445$. Nach den über die Umwandlung der α- in die β-Tanacetonverbindung vorliegenden Erfahrungen muſs dem aus Tanacetylaminchlorhydrat erhaltenen Tanaceten[3]) die Formel:

[1]) Ann. Chem. 272, 117. — [2]) Ber. 28, 2136. — [3]) JB. f. 1892, S. 1634.



zukommen. Es ist dieses das erste Terpen, welches mit einiger Sicherheit als dihydrirtes p-Cymol anzusprechen ist. *Kl.*

Alexander Ginsberg. Zur Geschichte des Terpinhydrats und Sobrerols [1]). — Verfasser theilt mit, dafs das Terpinhydrat bereits 1827 von Voget [2]) dargestellt wurde. Dumas und Péligot [3]) gaben die erste Analyse der Substanz, während Blanchet und Sell [4]), denen dieselbe zugeschrieben wird, das Sobrerol in Händen hatten, dieses war schon von Margueron [5]) und rein von Boullay [6]) erhalten und seine Darstellung schon lange vor Sobrero von anderen Forschern [7]) beschrieben worden. Nach eigenen Versuchen des Verfassers entsteht bei längerem Stehen von französischem Terpentinöl unter Einwirkung von Luft und Wasser stets Sobrerol, welches aus Lösungen in Terpentinöl nur äufserst schwer herauskrystallisirt. Durch die himbeerrothe Farbe, mit der sich das Sobrerol in concentrirter Schwefelsäure löst, unterscheidet es sich vom Terpin. *Kl.*

P. H. Conradson. Notiz über Terpentinöl und seine Surrogate [8]). — Zum Nachweis von Harzöl in Terpentinöl behandelt man dasselbe mit einer starken Lösung von schwefliger Säure in Wasser. Reines Terpentinöl bleibt unverändert, harzölhaltiges färbt sich schön gelb, während die untere, wässerige Flüssigkeit klar bleibt. Nach einigen Stunden beginnt die gelbe Farbe an der Oberfläche sich in eine braunblaue umzuwandeln und geht beim Stehen über Nacht vollständig in eine röthlich- bis bläulichbraune über. Auch das specifische Gewicht des Terpentinöles, sowie der Entflammungspunkt wird durch Zusatz von Harzöl und ebenso bei Gegenwart von Benzin erniedrigt. Eine Verfälschung des Terpentinöles mit Petroleum läfst sich durch Abdampfen von ca. 50 ccm auf dem Wasserbade bis auf 1 bis 2 ccm Rückstand und Schütteln desselben mit 5 bis 10 ccm 99,5 proc. Essigsäure nachweisen. Bei reinem Oel löst der Rückstand sich klar auf, bei Gegenwart von nur ca. 10 Proc. Petroleum im Terpentinöl dagegen ist die Mischung trübe oder milchig und scheidet beim Stehen das Petroleum an der Oberfläche ab. *Kl.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 260—267; Chem. Centr. **68**, II, 419—420. — [2]) Arch. Pharm. **23**, 195. — [3]) Ann. chim. phys. **57**, 334. — [4]) Ann. Chem. **6**, 265. — [5]) Ann. de chim. **21**, 174. — [6]) Daselbst **41**, 270. — [7]) Rep. f. d. Pharm. **9**, 276; daselbst **22**, 422; Ann. chim. phys. **31**, 442; Geiger's Mag. d. Pharm. **16**, 63; N. Journ. d. Pharm. **16**, 46; Arch. Pharm. [2] **11**, 285. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 519—520.

A. Aignan. Bestimmung von Harzöl und Terpentinöl[1]. — 1 Proc. und weniger Harzöl lassen sich durch Prüfung des Drehungsvermögens des Destillationsrückstandes (70 ccm Rückstand von 250) nachweisen, da derselbe, bei Anwesenheit von Harzöl, ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen besitzt, als der des reinen Terpentinöles; *n* Proc. Harzöl erniedrigen das Drehungsvermögen um mindestens *n* . 5° 30′ (2 dcm-Rohr). Durch Destillation im Vacuum kann man sogar einen rechtsdrehenden Rückstand aus linksdrehendem, mit ½ Proc. Harzöl versetztem Terpentinöl erhalten. *Bl.*

G. Bouchardat u. J. Lafont. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf l-Pinen[2]. — Verfasser haben das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf linksdrehendes französisches Terpentinöl im Autoclaven mit alkoholischer Aetzkalilösung auf 150° erhitzt. Aufser den bereits früher[3] beschriebenen, in Wasser unlöslichen Körpern wurden zwei wasserlösliche Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}SKHO_4$ erhalten und durch Krystallisation aus Alkohol getrennt. Das weniger lösliche dieser Salze krystallisirt in der Borsäure ähnlichen Blättchen, welche in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, auch in absolutem Alkohol noch löslich sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -25°$ in 50proc. Lösung. Die wässerige Lösung ist bei Gegenwart freien Alkalis beständig, dagegen zersetzt sich das Salz in reinem Zustande durch kaltes Wasser, schneller bei Zusatz einer Säure glatt in Sulfat bezw. Schwefelsäure und l-Borneol, $[\alpha]_D = -36° 48'$. Warmes Wasser giebt ein weniger actives Borneol, $[\alpha] = -32°$ bis $31° 40'$. Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Salz oxydirt und es entsteht ein bei 203° schmelzender l-Campher, $[\alpha]_D = -41° 40'$, welcher identisch ist mit Matricariacampher. Die zweite bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf l-Pinen erhaltene Kaliumverbindung krystallisirt in langen, verfilzten, seidenartigen Nadeln, deren Lösung rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +10°$, ist. Durch Wasser wird das Salz ebenfalls zersetzt und giebt einen bei 45° schmelzenden, rechtsdrehenden Alkohol, $[\alpha]_D = +9° 20'$ bis $+10°$. Derselbe ist identisch mit d-Fenchol und wurde von den Verfassern schon früher durch Einwirkung verschiedener Säuren auf l-Pinen erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde ein unter 0° krystallinisch erstarrender l-Campher, $[\alpha]_D l = 10 = -50°$, erhalten, welcher

[1] Compt. rend. **124**, 1367—1368. — [2] Daselbst **125**, 111—114. — [3] Daselbst **105**, 1177; JB. f. 1887, S. 722.

mit dem von den Verfassern durch Oxydation des synthetischen Isoborneols gewonnenen identisch ist. *Kl.*

J. Godlewsky u. E. Wagner. Ueber ein Terpen und Dibrompinen[1]). — Bei der Behandlung von Brompinen, $C_{10}H_{16}Br_2$, mit Zink und Alkohol erhält man weder Pinen noch Camphen, sondern ein neues, isomeres Terpen. Dasselbe schmilzt bei 65 bis 66°, siedet bei 153°. Permanganat wirkt kaum darauf ein, es kann also keine Aethylenbindung enthalten und würde der erste Repräsentant einer Classe von Terpenen mit drei Kernen sein. Man könnte es daher mit dem Namen Tricyklen bezeichnen. *Kl.*

A. Lieven. Jodterpin[2]). — Das vom Verfasser angefertigte Präparat entspricht der Formel $C_{10}H_{16}J$, bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit und entsteht aus Terpin und Jod. Es besitzt einen terpentinölartigen Geruch, siedet bei 165 bis 175° und hat das spec. Gew. 1,19 bei 15°. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Benzin und Chloroform, in absolutem Alkohol bis zu 10 Proc. Von der Haut wird das Präparat leicht aufgenommen. Mit Fetten und Vaselin ist es in jedem Verhältniſs mischbar. Verfasser empfiehlt das Präparat in der Chirurgie als Ersatz für Jodoform, in der Therapie als Ersatz für Jodtinctur. Als Wundstreupulver wird das Präparat in einer Mischung von 1 bis 20 Proc. mit sterilisirtem Kaolin empfohlen. *Tr.*

W. S. Gilles u. F. F. Renwick. Ketopinensäure und Pinophansäure[3]). — Die bei der Oxydation von Pinenhydrochlorid mit stärkster Salpetersäure entstehende *Ketopinensäure*[4]) wird von Brom allein nicht angegriffen. Beim Behandeln mit Brom und Phosphor wird sie aber in eine *Monobromketopinensäure*, $C_{10}H_{13}O_3Br$, übergeführt, welche bei 181° schmilzt, in Aether, Aceton, Essigsäure und Essigäther leicht, in Benzol, Chloroform und heiſsem Wasser schwer löslich ist und beim Erhitzen mit Anilin oder Chinolin wieder in die Ketopinensäure zurückverwandelt wird. Das Hydroxim der Ketopinensäure wird beim Kochen mit 50proc. Schwefelsäure ebenfalls wieder in die Ketopinensäure zurückverwandelt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Aetznatron oder durch Kochen mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung wird die Ketopinensäure in eine zweibasische Säure, die *Pinophansäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, übergeführt, welche bei 203° schmilzt, in Benzol, Petroläther und Chloroform unlöslich, in Wasser und

---

[1]) Bull. soc. chim. 18, 722 (Ref.). — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 609. — [3]) Chem. News 75, 162. — [4]) Vgl. Armstrong, JB. f. 1896, S. 187, 1574.

Essigäther in der Hitze schwer löslich, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich ist, und sich, ebenso wie die Ketopinensäure, nicht mit Brom verbindet. Durch neutrale Kaliumpermanganatlösung wird die Ketopinensäure langsam oxydirt, und das hierbei entstehende Product scheint seiner Zusammensetzung nach mit der Camphotricarboxylsäure von Kipping und der Camphersäure von Marsh und Gardner identisch zu sein, im Allgemeinen aber mehr mit der letzteren übereinzustimmen. *Wt.*

W. S. Gilles u. F. F. Renwick. δ-Ketopinensäure und Camphosäure [1]). — Es ist den Verfassern gelungen, aus der optisch inactiven Ketopinensäure, durch Combination derselben mit Strychnin und fractionirte Krystallisation des so erhaltenen Salzgemisches, eine rechtsdrehende Modification abzuscheiden. Diese *δ-Ketopinensäure* hat denselben Schmelzpunkt wie die inactive Säure. Durch Oxydation mit 50proc. Salpetersäure unter Zusatz kleinerer Mengen stärkerer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 wird die Ketopinensäure in die von Marsh und Gardner [2]) beschriebene *Camphosäure* übergeführt. Die Frage, ob auch die Pinophansäure und Camphosäure in optisch activen Formen existiren, ist noch nicht vollständig entschieden. Eine cis- und trans-Form der Pinophansäure scheinen die Verfasser schon erhalten zu haben. *Wt.*

A. Hesse. Darstellung eines Terpenalkohols. Amer. Pat. Nr. 577302 vom 16. Febr. 1897 [3]). — Ein neuer *Terpenalkohol* wird aus flüchtigen verseiften Oelen, hauptsächlich afrikanischem, Réunion- und anderem Geraniumöl, erhalten, indem man diese mit einem Säureanhydrid, wie Camphersäure-, Bernsteinsäure-, Phtalsäureanhydrid erhitzt, wodurch der Terpenalkohol in durch Dampf nicht destillirbare Ester verwandelt wird; man entfernt die nicht alkoholischen Bestandtheile durch Destillation mit Dampf, verseift die zurückbleibenden Ester und destillirt den Terpenalkohol mit Dampf. *Ld.*

Aetherische Oele, Harze, Kautschuk.

Jacques Passy. Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs [4]). — Für solche Blüthen, welche nur sehr wenig Parfüm enthalten, dasselbe aber, so lange sie leben, entwickeln, eignen sich die gebräuchlichen Methoden zur Gewinnung des Par-

[1]) Chem. News **76**, 78. — [2]) JB. f. 1896, S. 188. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 180. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 519—520; Compt. rend. **124**, 783—784.

füms nicht, es handelt sich darum, diese Blüthen möglichst lange am Leben zu erhalten; zu diesem Zwecke taucht man sie in Wasser oder verdünnte Salzlösung, an welche sie das gebildete Parfüm abgeben und dieses wird dann der wässerigen Flüssigkeit mit Aether entzogen. *Ld.*

Schimmel und Co. Ueber einige ätherische Oele [1]. — 1. *Anisöl.* Ein Zusatz von Fenchelölstearopten läfst sich durch Bestimmung der Drehung ermitteln. Reines Anisöl ist linksdrehend (bis — 1° 50′), das genannte Stearopten stark rechtsdrehend. 2. *Basilicumöl* (von Réunion) enthält 60 Proc. Methylchavicol, ($CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH{=}CH_2$), daneben Pinen, Campher und Eucalyptol; deutsches Basilicumöl enthält nur 25 Proc. Methylchavicol neben Eucalyptol, aber keinen Campher. 3. *Champacaöl* hat das spec. Gew. 0,938; $[\alpha]_D = -52{,}8^0$; die Verseifungszahl ist 77,3. 4. *Culilavanöl*, aus Cinnamonium culilavan. Nees, in einer Ausbeute von 4 Proc. gewonnen, enthält Eugenol und Methyleugenol, hat das spec. Gew. 1,051. 5. *Citronenöl.* Entgegen den Angaben von Soldaini und Berté zeigten die ersten 20 Proc. bei der Fractionirung eine geringere Drehung als das rohe Oel; Pinen ist nicht im Oel enthalten. 6. *Mandarinenöl* enthält d-Limonen, Citral und Citronellal. 7. *Liebstocköl* enthält krystallinisches Terpineol. 8. *Bengal-Cardamomenöl* (von Ammomum aromaticum) enthält Eucalyptol, hat das spec. Gew. 0,920 bei 15°; $[\alpha]_D = -12{,}41^0$. 9. *Aetherisches Oel der Beeren von Schinus molle.* Die Destillation dieser Beeren ergab 5,2 Proc. eines Oeles, das Phellandren enthält. Spec. Gew. 0,850 bei 15°; $[\alpha]_D = +46^0 4'$, es ist löslich in 3,3 Thln. 90 proc. Alkohols. 10. *Nelkenöl* enthält N-Amylmethylketon vom Siedep. 151 bis 152°. 11. *Wermuthöl* vom spec. Gew. 0,932 bei 15° enthält Phellandren, Thujyl (24,2 Proc.), Cadinen, Essigsäure, Isovaleriansäure und Palmitinsäure. 12. *Aetherisches Oel aus venezuelanischem Campherholz.* Ausbeute 1,15 Proc. Hellgelbes Oel; spec. Gew. 1,155 bei 15°; $[\alpha]_D = +2^0 40'$, enthält ca. 90 Proc. Apiol. 13. *Canadisches Goldrutenöl* von Solidago Canadensis; enthält 85 Proc. Terpene, unter diesen Phellandren und Dipenten, vielleicht auch Limonen, ferner 9,7 Proc. Borneol und 3,7 Proc. Bornylacetat neben Cadinen. *Tr.*

Schimmel u. Co. Bericht über ätherische Oele [2]. — *Cardamomenöle.* 1. *Malabar-Cardamomenöl* von Elettaria card. Matton ist löslich in 4 Thln. 70 proc. Alkohol; spec. Gew. 0,943 bei 15°;

[1]) Geschäftsber. April 1897; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 992. — [2]) Chem. Centr. 69, I, 258—259.

optische Drehung im 100 mm-Rohr bei 19° = + 34° 52′; Verseifungszahl 132; Ausbeute 2,14 Proc. Besteht aus Cineol, festem rechtsdrehendem Terpineol und Estern der Essigsäure. 2. *Siam-Cardamomenöl* von Ammon. cardam. L. Halbfestes Oel; Ausbeute 2,4 Proc.; löslich in 1,2 Thln. 80 proc. Alkohol; spec. Gew. 0,905 bei 42°; optische Drehung bei 42° = + 38° 4′; Verseifungszahl 18,8, nach dem Acetyliren 77,2. Enthält d-Borneol und d-Campher. 3. *Kamerun-Cardamomenöl* von Ammom. angustifol. Sonnerat. Ausbeute 2,33 Proc. Löslich in 7 bis 8 Thln. 80 proc. Alkohol; spec. Gew. 0,907 bei 15°; optische Drehung = — 20° 34′. Enthält Cineol. Als Ersatz des Ceylon-Cardamomenöles unbrauchbar. 4. *Paradieskörneröl* von Ammom. Melegueta Roscoe. Ausbeute 0,75 Proc.; spec. Gew. 0,894 bei 15°; optische Drehung + 3° 58′; löslich in 10 bis 11 Thln. 90 proc. Alkohol. — *Amerikanische Fichtennadelöle.* 1. *Kiefernnadelöl* (Fir Oil) aus Nadeln von Pinus sylvestris L., hat das spec. Gew. 0,884 bei 15°; optische Drehung — 24° 8′ bei 18°; löslich in 8 Thln. 90 proc. Alkohol mit Trübung; Verseifungszahl 34,8 (entspricht 12,1 Proc. Bornylacetat). 2. *Hemlocktannenöl*, aus Nadeln von Abies canadensis L.; hat das spec. Gew. 0,911 bei 15°; optische Drehung — 25° 22′ bei 16°; löslich in gleichen Theilen 90 proc. Alkohol; enthält 38 Proc. Bornylacetat. 3. *Sprossenfichtenöl* (Spruce Oil), aus Nadeln von Picea nigra L., hat das spec. Gew. 0,913 bei 15°; optische Drehung — 23° 50′ bei 18°; löslich in einem halben Volumen 90 proc. Alkohol; enthält 38,1 Proc. Bornylacetat. Die beiden letztgenannten Oele sind nicht zu unterscheiden und enthalten l-Pinen und l-Bornylacetat. — *Dalmatiner Rosmarinöl.* Ausbeute 1,4 bis 1,75 Proc.; enthält Pinen und Camphen, hat das spec. Gew. 0,904 bis 0,913 bei 15°; optische Drehung + 4° 16′ bis 8° 52′. Reines Rosmarinöl soll über 0,9 Rechtsdrehung zeigen, die ersten 10 Proc. Oel bei der Destillation sollen rechtsdrehend sein. — *Neue selbstdestillirte Oele.* 1. *Bohnen- oder Pfefferkrautöl* von Satureja hortensis; Ausbeute 0,097 Proc. aus der frischen blühenden Pflanze; spec. Gew. 0,904 bei 15°; optische Drehung + 0° 4′; löslich in 9 Thln. 80 proc. Alkohol; enthält 38 Proc. Carvacrol. 2. *Oel von Satureja montana*, Ausbeute 0,18 Proc. aus frischem blühendem Kraut; spec. Gew. 0,939 bei 15°; optische Drehung — 2° 35′; löslich in 4,5 Thln. 70 proc. Alkohol, enthält 65 Proc. Phenole, hauptsächlich Carvacrol. 3. *Xanthorrhoeaharzöl*, aus dem australischen Harz destillirt, Ausbeute 0,37 Proc.; Geruch storaxähnlich; spec. Gew. 0,937 bei 15°; optische Drehung — 3° 14′; Verseifungszahl 74,3; Säurezahl 4,9 (Zimmtsäure); Esterzahl 69,4; Siedepunkt des verseiften Oeles 145 bis 240°, enthält Styrol. —

4. *Balsamkrautöl*, aus frischem blühendem Kraut von Tanacetum balsamita L., Ausbeute 0,064 Proc.; spec. Gew. 0,943 bei 15°; optische Drehung — 53° 48′ bei 16°; Siedep. 207 bis 283°; riecht nach Rainfarn. 5. *Lärchennadelöl* aus Nadeln von Larix europaea; Ausbeute 0,22 Proc; spec. Gew. 0,878 bei 15°; optische Drehung + 0° 22′ bei 18°; löslich in 5 Thln. 90 proc. Alkohol; enthält 8,1 Proc. Ester, auf Bornylacetat berechnet, und 6,14 Proc. freien Alkohol, auf Borneol berechnet. 70 Proc. des Oeles gehen zwischen 160 bis 180° über. Bei der Acetylirung von Terpineol mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten waren 84 Proc. Terpenylacetat entstanden, nach zweistündiger Einwirkung war der Estergehalt auf 78 Proc. zurückgegangen. *Tr.*

Schimmel u. Co. Bericht über ätherische Oele[1]. — Für das *Bergamottöl* wird von obiger Firma zur Untersuchung folgende Vorschrift gegeben: Das specifische Gewicht liege zwischen 0,882 und 0,886 bei 15°, die Drehung im 100 mm-Rohr bei 20° liege zwischen + 8 und + 20°. Der Gehalt an Ester sei nicht geringer als 30 Proc. 5 g Bergamottöl sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade nicht mehr als 6 Proc. Rückstand hinterlassen. Das Oel löse sich in 1/2 Vol. 90 proc. Alkohol. *Citronenöl.* Spec. Gew. 0,857 bis 0,862, Drehung im 100 mm-Rohr bei 20° = + 57 bis + 67°. Die ersten 5 ccm Destillat von 50 ccm Oel sollen ein Drehungsvermögen zeigen, das nicht mehr als 5° geringer ist als das des ursprünglichen Oeles. Destillirt man von 25 ccm Oel die Hälfte ab, so mufs die optische Drehung des Destillates höher sein als die des ursprünglichen Oeles. *Ionon.* Nachahmungen für Ionon kommen in den Handel; so ist *Florentinol* ein Gemisch von 20 Proc. Ionon mit 80 Proc. Palmitin- und Stearinsäure. — Als *Iononkrystalle* kommen verschiedene als „künstlicher Moschus“ bekannte Stoffe in den Handel, denen der Veilchengeruch durch Krystallisation aus Iononlösung beigebracht werden soll. *Violet concret* ist ein Gemenge von grün gefärbtem Fett, Irisöl und künstlichem Moschus. *Violettol* ist ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 10 Proc. Ionon mit 90 Proc. Salicylsäure. — *Myristinsäure.* Diese Fettsäure ist ein Hauptbestandtheil der Muskatnufs bezw. Muskatbutter. Sie hat den Schmelzp. 54°, Siedep. 196 bis 197° bei 15 mm Druck. Sie ist in hochgrädigem Alkohol löslich, eignet sich als Vehikel fhr Gerüche und wird zur Herstellung concreter Blüthenöle verwendet. Nach Destillation eines solchen con-

[1] Pharm. Centr.-H. 38, 700—701.

creten Oeles mit Wasserdampf hinterliefsen: Jasminöl ca. 50 Proc. Rückstand, Fliederöl 49 Proc., Akazienblüthenöl 69 Proc., Rosenöl 73,8 Proc., Resedaöl 85 Proc., Veilchenblüthenöl 86 Proc. Der Rückstand bestand aus Myristinsäure, die durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und ihr Silbersalz identificirt wurde. — *Pomeranzenöl.* Das specifische Gewicht sei 0,847 bis 0,853, die Drehung im 100 mm-Rohr liege zwischen + 96 und + 98°. — *Rosenparaffin.* Als flüssiges Rosenparaffin kommt ein mit frischen Rosenblüthen macerirtes Paraffin in den Handel, das nie ranzig wird und ein von Fettgeruch freies Extract liefert. *Tr.*

Eduard Gildemeister und Karl Stephan. Beiträge zur Kenntnifs der ätherischen Oele. VI[1]). — *Mandarinenöl*, durch Pressung aus der Fruchtschale der Mandarine, *Citrus madurensis Loureiro*, gewonnen, enthält als Hauptbestandtheil *Rechts-Limonen*, etwas *Citral* und wahrscheinlich *Citronellal.* — *Culilawanöl*, aus der Rinde von *Cinnamomum Culilawan Bl.*, ist ein Gemenge von *Eugenol* mit wenig *Methyleugenol* und geringen Mengen zwischen 100 und 125° bei 10 mm Druck siedender, noch nicht definirter Körper. — *Rosmarinöl.* Bis jetzt sind sicher als Bestandtheile nachgewiesen: *Rechts*- und *Links-Campher*, beide optisch activen Modificationen des *Borneols* und *Cineol*, in dem niedrigst siedenden terpenhaltigen Antheile wurden *Pinen* (wahrscheinlich ein Gemisch von Rechts- und Links-Pinen) und inactives *Camphen* gefunden, wahrscheinlich kommen auch olefinische Terpene darin vor. Da Pinen ein normaler Bestandtheil ist, so kann der Schlufs auf Verfälschung mit Terpentinöl nur dann berechtigt sein, wenn sich aufsergewöhnlich grofse Mengen dieses Terpens finden. An reines Rosmarinöl sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. Specifisches Gewicht liegt über 0,9 bei 15°. 2. Das Oel, sowie die zuerst überdestillirenden 10 Proc. desselben sollen rechtsdrehend sein. 3. 1 Thl. Oel soll mit $^1/_2$ Thl. 90 Vol.-Proc. und mit 10 Thln. 80 Vol.-Proc. Alkohol klare Lösungen geben. — *Aetherisches Oel der Beeren von Schinus molle L.* Dasselbe besteht gröfstentheils aus *Phellandren*, sehr viel Rechts-, wenig Links-Phellandren, und geringen Mengen von *Carvacrol*, vielleicht sind auch Spuren von *Pinen* vorhanden. Dieses Ergebnifs weicht von Spica's[2]) Untersuchungsresultat ab. *Ld.*

H. Beckurts und G. Frerichs. Ueber die Bestimmung des ätherischen Oeles in destillirten Wässern[3]). — Der Oelgehalt eines

---

[1]) Arch. Pharm. **235**, 582—592. — [2]) JB. f. 1884, S. 1462. — [3]) Apoth.-Zeitg. 12, 563—564.

destillirten Wassers kann nicht über eine Grenze, die bei den einfachen Wässern des Deutschen Arzneibuches erreicht ist, hinausgehen. Die fabrikmäfsig dargestellten „zehnfachen Wässer" und hundertfachen Essenzen, die durch Verdünnen die aromatischen Wässer des D. A.-B. liefern, wurden von den Verfassern auf Alkohol und Oelgehalt untersucht. Die Bestimmungen des Oeles in den einfachen Wässern wurden durch Ausäthern und Verdunsten des Aethers, zum Schlufs im Luftstrom, bei Zimmertemperatur ausgeführt. So ergaben ein Fenchel- und ein Pfefferminzwasser je 0,06 Proc. Oelgehalt, der sich durch Anwendung von mehr Kräutern nicht erhöhen liess. Die zehnfachen Wässer (0,6 Proc.) enthalten Alkohol (gegen 39 Proc. beim Fenchelwasser), so dafs die Verdünnung aufs 10 fache eine 4 proc. Alkohollösung ergiebt, deren Anwendung nachtheilig sein kann. *Bl.*

Edward Kremers und Oswald Schreiner. Quantitative Bestimmung von Phenolen in ätherischen Oelen [1]). — Beim Ausschütteln mit Alkali gehen stets Nichtphenole und Harz in Lösung, so dafs bei Ermittelung der Phenole durch die Volumenabnahme des Oeles zu hohe Zahlen erhalten werden. Verfasser schüttelt das mit Petroläther versetzte Oel, wenn es sich um Thymolbestimmung handelt, so oft mit 5 proc. Kalilauge, bis der Rückstand die Flückiger'sche Thymolprobe nicht mehr giebt. Ein aliquoter Theil der vereinigten Laugen wird mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung im geringen Ueberschufs versetzt, es bildet sich nach der Gleichung $C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O$ ein rothbrauner Niederschlag der Jodverbindung des Thymols. Nach dem Ansäuern und Verdünnen wird ein gemessener Theil der Flüssigkeit mit Thiosulfat zurücktitrirt. Verfasser untersuchte Mischungen von Thymol mit Cymol und mit Limonen. Es wurden richtige Zahlen erhalten, während das Volumenverfahren viel zu hohe gab. Bei Carvacrolmischungen empfiehlt es sich, den Niederschlag abzufiltriren. Die Untersuchung soll auf Eugenol und andere Phenole ausgedehnt werden. *Bl.*

H. Beckurts und J. Troeger. Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde [2]). — Das *ätherische Oel der Angosturarinde*, d. i. der Rinde von *Cusparia trifoliata*, ist ein Gemisch von einem Sesquiterpen, dem *Galipen* und einem Sesquiterpenalkohol, dem *Galipenalkohol*. Das Rohöl dreht stark links, der Alkohol dreht nicht, das aus dem Alkohol gewonnene Sesquiterpen dreht

---

[1]) Pharm. Rev. (ohne nähere Angabe); Ref.: Chem Centr. 68, II, 147—148. — [2]) Arch. Pharm. 235, 518—535.

schwach rechts. Man kann wohl annehmen, dafs bei der Isolirung des Sesquiterpens aus dem Rohöl eine Inversion eingetreten ist, und dafs das im Rohöl enthaltene Terpen ein anderes Drehungsvermögen hat, als das mittelst Essigsäureanhydrid gewonnene Terpen. In einer zweiten Mittheilung [1]) wird angegeben, dafs durch Behandlung des Oeles mit Phosphorpentoxyd ein *linksdrehendes* Sesquiterpen entsteht, das zwischen 255 und 260° überdestillirt. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die Oelfraction 260 bis 270° wurde ein bei 256 bis 260° übergehendes *inactives* Sesquiterpen erhalten. Weder aus dem rechtsdrehenden noch aus dem linksdrehenden Sesquiterpen wurde beim Erhitzen mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser der Galipenalkohol erhalten. Aus dem Rohöl wurde das krystallisirte Hydrobromid des Sesquiterpens, und aus diesem ein *stark* linksdrehendes Sesquiterpen erhalten, das möglicher Weise *Cadinen* sein könnte. *Ld.*

Arthur George Perkin. Apiin and Apigenin [2]). — Das aus dem Samen von *Apium petroselinum* dargestellte *Apiin* zeigte ebenso, wie dessen durch Spalten mit Salzsäure erhaltenes Spaltungsproduct *Apigenin* die Zusammensetzung und das Verhalten, welche von von Gerichten [3]) beschrieben sind. Aus dem Apigenin werden folgende Derivate dargestellt: *Dibromapigenin*, $C_{15}H_8O_5Br_2$, *Diazobenzolapigenin*, $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$, *Tribenzoylapigenin*, $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$. Beim Kochen mit Kalilauge wird das Apigenin zersetzt; als Zersetzungsproducte wurden beobachtet: *Phloroglucin*, *Paraoxyacetophenon*, *Paraoxybenzoësäure* und *Protocatechusäure*. Durch Kochen mit Aetzkali und Methylalkohol liefert das Apigenin den *Apigenindimethyläther*, $C_{15}H_8O_3(OCH_3)_2$, und dieser bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid den *Monoacetylapigenindimethyläther*, $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2C_2H_3O$. Der Apigenindimethyläther liefert bei der Einwirkung von alkoholischem Kali *Anissäure*, *Anisaldehyd* und *Protocatechusäure*. Analog den Methylverbindungen werden auch die *Aethyl*verbindungen des Apigenins erhalten. Ein durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apigenin erhaltenes Product konnte noch nicht identificirt werden. Das Apigenin ist wahrscheinlich ein *Hydroxychrysin*, beim Färben von Wolle verhält es sich ähnlich wie Chrysin. *Ld.*

J. Bertram und H. Walbaum. Ueber Basilicumöl [4]). — *Basilicumöl* von der Insel Réunion hatte das spec. Gew. 0,954, die optische Drehung betrug + 10° 12′ im 100 mm-Rohr. Es wurden

[1]) Arch. Pharm. 235, 634—643. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 805—818. — [3]) JB. f. 1876, S. 845. — [4]) Arch. Pharm. 235, 177—184.

aus diesem Oel abgeschieden: *Pinen*, *Cineol*, *Rechts-Camphor* und *Methylchavicol* (Methyläther des Paraallylphenols); letzteres liefert bei der Oxydation mit Permanganat *Anissäure* und *Homoanissäure* und beim Erhitzen mit Natriumalkoholat *Anethol*. Das Methylchavicol ist der werthvollste und Hauptbestandtheil des Basilicumöles, es finden sich darin 60 Proc. desselben. In dem deutschen Basilicumöl wurden Cineol und Methylchavicol nebst einem noch näher zu untersuchenden Alkohol nachgewiesen. *Ld.*

Dupont und Guerlain. Sur l'essence de basilic indigène [1]. — Dieses ätherische Oel wird durch Destillation der Blätter von *Ocymum basilicum* gewonnen; frische Blätter liefern ungefähr 0,04 Proc. ätherischen Oeles. Dasselbe enthält *Links-Linalol* und *Estragol*. *Ld.*

J. Oldham Braithwaite. Notiz zur Analyse von Cassiaöl [2]. — Der Inhalt der einzelnen Flaschen derselben Sendung hat oft sehr verschiedene Zusammensetzung. Man mufs eine Durchschnittsprobe nehmen, wozu Herausnehmen gleicher Quantitäten aus den Flaschen, die fast gleich grofs sind, genügt. Das kalibrirte Kölbchen, das zur Behandlung des Oeles mit Natriumbisulfat dient, erhält einen längeren Hals als bisher üblich. *Bl.*

L. Rousset. Sur l'essence de bois de cédre [3]. — Das *ätherische Oel* des *Cedernholzes* besteht aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, *Cedren* genannt, und aus einem krystallisirten tertiären Alkohol, dem *Cedrol*, $C_{15}H_{26}O$. Das Cedren liefert bei der Oxydation ein Keton von der Formel $C_{15}H_{24}O$, Cedron, durch dessen Reduction der Alkohol $C_{15}H_{26}O$, *Isocedrol* genannt, entsteht. Durch weitergehende Oxydation des Cedrens mit Chromsäure wird eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$ erhalten. *Ld.*

E. Tardy. Sur l'essence de fenouil amer [4]. — Das französische ätherische *Fenchelöl* enthält einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, Therebenthen oder Pinen, einen inactiven Kohlenwasserstoff, das Cymen, einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, das Phellandren, ferner Fenchon, Estragol, Anethol, Anisaldehyd, Anisaceton, Anissäure und einen krystallisirten Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_3$. *Ld.*

A. Soldaini und E. Berté. Zur Analyse der Limonenessenz [Citronenöl] [5]. — Das Oel wird zur Hälfte abdestillirt. Das Drehvermögen des Destillates ist um Geringes höher, das des Rück-

---

[1] Compt. rend. 124, 300—302. — [2] Pharm. J. 59, 397. — [3] Bull. soc. chim. [3] 17, 465—488. — [4] Daselbst, S. 660—664. — [5] Gazz. chim. ital. 27, II, 25—34.

standes etwas niedriger, als das ursprüngliche. Bei Verfälschung mit Terpentinöl geht die Differenz auf 0 und kehrt sich um, wenn mehr als 2 Proc. vorhanden sind. Orangenöl (resp. Limonen) verräth sich durch hohes Drehvermögen des Rückstandes. Mit Hülfe der quantitativen Citralbestimmung und qualitativen Prüfung auf Orangenöl kann eine annähernd quantitative Schätzung der Verunreinigungen vorgenommen werden, selbst wenn Terpentinöl und Limonen gleichzeitig zugesetzt wurde, doch ist die Methode der Citralbestimmung bisher nicht exact. Im Chemischen Centralblatt [1]) befindet sich ein wesentlich denselben Gegenstand behandelndes Referat, nach einem Sonderabdruck der Verfasser, ohne Angabe der Zeitschrift. Während Verfasser aber hier angeben, dafs das Destillat von reinem Citronenöl, nachdem ein Fünftel abdestillirt wurde, eine höhere Rotation zeigt als der Rückstand, finden sie in einer späteren Mittheilung [2]) in Uebereinstimmung mit Schimmel u. Co. eine geringere, und die höhere erst, nachdem $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. abdestillirt wurde. Auf die Schlüsse, die sie auf Verunreinigungen ziehen, braucht (bei der Unsicherheit der Daten; d. Ref.) nicht näher eingegangen zu werden. *Bl.*

Eugène Carabot. Recherches sur l'essence de géranium [3]). — Wird das ätherische *Geraniumöl* mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so nimmt das Drehungsvermögen desselben bedeutend ab, es enthält demnach zusammengesetzte optisch active Ester; in dem *Palmarosaöl* sind solche Ester nicht enthalten. *Ld.*

Eug. Charabot. Sur l'essence de lavande d'Espagne [4]). — Zwei Proben von *spanischem Lavendelöl* zeigten folgende Eigenschaften und Zusammensetzung:

	I.	II.
Specifisches Gewicht	0,916	0,912
Drehungsvermögen	+ 16° 25′	+ 13° 20′
Gehalt an zusammengesetzten Aethern	3,15 Proc.	3,4 Proc.
Gehalt an Alkoholen	44,5 „	50,5 „

Durch Untersuchung der bei fractionirter Destillation erhaltenen Fractionen wurde festgestellt, dafs der Hauptbestandtheil dieses Oeles *Borneol* ist, während das französische Lavendelöl als wesentliche Bestandtheile Linalol und dessen Essigäther enthält. *Ld.*

[1]) Chem. Centr. 68, I, 336—337. — [2]) Boll. chim. farm. 36, 161—167; vergleiche auch Tipografia Filomena 1896; Ref.: Chemikerzeit. 21, 19, Rep. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 489—492. — [4]) Daselbst, S. 378—380.

R. Braun. Beiträge zur Kenntnifs des Liebstocköles [1]. — Das *ätherische Oel* von *Levisticum officinale (Liebstöckel)* lieferte folgende Bestandtheile: 1. eine dem *Cineol* ähnliche Verbindung $C_{10}H_{18}O$, welche aber keine festen Verbindungen mit Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Brom giebt, 2. einen in den Eigenschaften dem *Limonen* entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der keine festen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Bromverbindungen bildet, 3. *Isovaleriansäure*, 4. *Essigsäure*, 5. Benzoësäure. *Ld.*

E. Erdmann. Zur Kenntnifs des Nelkenöles [2]. — Als Bestandtheile des *Nelkenöles* wurden nachgewiesen: *Caryophyllen*, *Aceteugenol*, *Furfurol* und Salicylsäure, letztere als Spaltungsproduct; sie ist in dem Oele wahrscheinlich als Acetsalicylsäureester des Eugenols enthalten und schon von Scheuch [3] beobachtet worden. *Ld.*

Jacques Passy. Sur l'essence de petit grain [4]. — Das *Petitgrainöl* enthält aufser den bereits durch frühere Untersuchungen bekannten Bestandtheilen eine beträchtliche Menge von *Geraniol* im freien Zustande und als Essigsäureester. *Ld.*

R. Pfister. Ueber die Eigenschaften des Eckart'schen Rhodinols und seine technische Darstellung aus Pelargoniumölen [5]. — Das Rhodinol wird von der Société Chimique des Usines du Rhône auf folgende Art dargestellt: Pelargoniumöl wird im Vacuum fractionirt, das innerhalb weniger Grade übergehende, noch nicht reine *Rhodinol* wird mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° erhitzt, der Essigsäureester sorgfältig fractionirt und sodann verseift und das so gewonnene Rhodinol nochmals fractionirt. Zwischen diesem und dem aus Rosenöl dargestellten Rhodinol bestehen keine Unterschiede. Beide Präparate enthalten neben dem reinen Rhodinol etwas *Citronellol*; gerade diese Beimengung ist günstig, sie wirkt conservirend, ohne den Wohlgeruch zu beeinträchtigen. *Ld.*

F. Dietze. Zur Prüfung des Rosenöles [6]. — Da es bisher auf rein wissenschaftlichem Wege nicht möglich war, Rosenöl auf Verfälschungen zu untersuchen, so hat Verfasser verschiedene Rosenöle auf ihre Verseifungs- resp. Esterzahl untersucht und hierbei wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Reinheit des Rosenöles gefunden. Nachstehend sind diese Resultate verzeichnet:

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 1—19. — [2]) J. pr. Chem. 56, 143—156. — [3]) Ann. Chem. 125, 14. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 519. — [5]) Chemikerzeit. 21, 38—39. — [6]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 35, 581—583.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs-zahl
I. Echte Oele.			
A. Deutsches Oel von Schimmel	2,1	6,5	8,6
B. Bulgarisches Oel von S. S. . .	1,2	8,0	9,2
C. Türkisches Oel von Schimmel	1,4	7,5	8,9
II. Verdächtige Oele.			
1. Marke K	2,1	14,9	17,0
2. Marke Ia	1,8	18,7	20,5
3. „ Ib	2,2	17,2	19,4
4. „ Fa	2,6	10,8	13,4
5. „ Fb	1,4	11,2	12,6
III. Geraniumöle.			
1. Französisches { a	6,8	47,9	54,7
{ b	5,0	54,1	59,1
2. Afrikanisches	7,5	45,6	53,1
3. Spanisches { a	9,8	71,9	81,7
{ b	3,4	71,9	75,3
4. Indisches { a	1,5	31,0	32,5
{ b	1,8	26,0	27,8

Für ein in der Türkei zur Verfälschung des Rosenöles genommenes Geraniumöl fand Verfasser für das spec. Gew. 0,8922 bei 15°, Drehungsvermögen —0°40′, Säurezahl 1,3, Esterzahl 20,9, Verseifungszahl 22,2. Verfasser schliefst aus der Verseifungszahl, dafs dieses Geraniumöl indischen Ursprungs sei. Für das Verhältnifs zwischen Säure- und Esterzahl fand der Verfasser bei Schimmel's Oel 1:3,1, bei echt bulgarischem Oel 1:6,6, bei echt türkischem Oel 1:5,4. Auf Grund seiner Untersuchungen verlangt Verfasser von einem unverfälschten Rosenöl, dafs das specifische Gewicht nicht höher sei als 0,870 bei 15°, der Erstarrungspunkt liege zwischen 15 und 20°, das Drehungsvermögen betrage im 100 mm-Rohr bei 20° nicht mehr als —1°30′, die Verseifungszahl sei nicht höher als 9,5 bis 10,0. *Tr.*

A. Conradi. Zur Prüfung des Sandelholzöles [1]. — Ostindisches Sandelholzöl giebt mit einem Gemisch aus 9 Thln. Eisessig und 1 Thl. Salzsäure eine gelbliche Färbung, die erst nach Verlauf einiger Stunden in eine schwache Rosafärbung übergeht. Die

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 297—300.

zu seiner Verfälschung benutzten Oele färben sich auf Zusatz des obigen Gemisches sofort und zwar rosa (Cedernholzöl), violettroth (westindisches Sandelöl) oder violettblau (Gurjunbalsamöl). Setzt man zu 7,5 ccm des Eisessig-Salzsäuregemisches zwei Tropfen Sandelholzöl und 30 Tropfen Benzaldehyd, so entsteht sofort eine rothgelbe Färbung, die nach 30 Minuten in eine rothe, nach drei bis sechs Stunden in eine intensiv bordeauxrothe übergeht. Cedernholzöl wird, ebenso behandelt, erst bläulichgrau, dann indigoblau, zuletzt lebhaft grün; westindisches Sandelöl roth, Gurjunbalsamöl rothviolett bis schmutzigviolett. Schon 1 Proc. Cedernholzöl zu reinem Sandelholz zugesetzt giebt mit letzterem Reagens nach 30 Minuten eine gelbgrüne, nach einigen Stunden eine gelbbraune Färbung. *Mt.*

Fred. B. Power und Clemens Kleber. Ueber die chemische Zusammensetzung des Oeles der Sassafrasrinde und des Oeles der Sassafrasblätter [1]). — Das *Sassafrasrindenöl* ist gelb bis rothgelb, hat das spec. Gew. 1,075, dreht rechts, $[\alpha]_D = + 3^0 16'$. Es enthält *Safrol*, *Eugenol*, *Pinen*, *Phellandren*, *Rechtscampher* und ein Sesquiterpen, das kein festes Chlorhydrat giebt. Das *Sassafrasblätteröl* ist hellgelb, riecht citronenartig, dreht rechts, $[\alpha]_D = + 6^0 25'$; spec. Gew. = 0,872. Es enthält *Citral*, *Pinen*, *Phellandren*, *Myrcen*, *Linalool*, *Geraniol* und ein Sesquiterpen, das kein festes Chlorhydrat liefert. Bei der Verseifung des Oeles wurden Essigsäure und Isovaleriansäure gewonnen. *Ld.*

Giacomo Ciamician und P. Silber. Ueber die Spaltungsproducte der Sedanonsäure [2]). — Das Oxim der *Sedanonsäure* lagert sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure um; der neue Körper ist ein substituirtes Säureamid, welches durch verdünnte Schwefelsäure leicht gespalten wird; die Spaltungsproducte sind normales *Butylamin* und *Δ^1-Tetrahydrophtalsäure*. Es werden auf Grund dieser Ergebnisse zwei Structurformeln der Sedanonsäure unter dem Vorbehalt mitgetheilt, dafs für die sichere Feststellung der Constitution dieser Säure noch weitere Untersuchungen erforderlich sind. *Ld.*

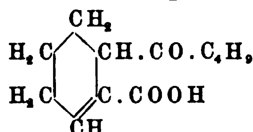
Giacomo Ciamician und P. Silber. Ueber die hochsiedenden Bestandtheile des Sellerieöles [3]). — In dem bei der Destillation des *Sellerieöles* erhaltenen Nachlauf und in dem dunkelbraunen zähflüssigen Destillationsrückstande wurden folgende Substanzen aufgefunden: ein terpenartiger Körper wahrscheinlich der Formel

[1]) Pharm. Review 1896; Chem. Centr. 68, II, 42. — [2]) Ber. 30, 501—506. — [3]) Daselbst, S. 492—501.

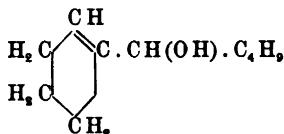
$C_{15}H_{24}$, Palmitinsäure, phenolartige Stoffe, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$, die *Sedanonsäure* genannt wird, und das Lacton der *Sedanolsäure*, $C_{12}H_{20}O_3$, das Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$.

Ld.

Giacomo Ciamician und P. Silber. Ueber die Constitution der riechenden Bestandtheile des Sellerieöles [1]). — Die folgende Formel der *Sedanonsäure* entspricht allen Thatsachen:



Die Sedanonsäure wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, sie geht durch Reduction mit Natrium und Alkohol in eine um vier Wasserstoffatome reichere Alkoholsäure, $C_{12}H_{22}O_3$, über, die gegen alkalische Permanganatlösung beständig ist und daher keine doppelte Bindung enthält. Die Sedanonsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat normale Valeriansäure, normale Glutarsäure und Oxalsäure. Der Vergleich der *Sedanon-* und *Sedanolsäure* läfst vermuthen, dafs die beiden im Verhältnifs einer Ketonsäure zur entsprechenden Alkoholsäure stehen; die Sedanolsäure liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol dieselbe Säure $C_{12}H_{22}O_3$, die bei der Reduction der Sedanonsäure entsteht; dieses Reductionsproduct ist *o-Oxyamylhexahydrobenzoësäure*. Damit ist der Zusammenhang der Sedanonsäure mit der Sedanolsäure bewiesen. Durch Oxydation mit Permanganat liefert die Sedanolsäure *o-Oxamylbenzoësäure*, die sich leicht in das entsprechende Lacton, *Butylphtalid*, umwandelt, und normale Valeriansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. Für die Sedanolsäure wird als wahrscheinliche Constitutionsformel die folgende aufgestellt:



Demnach wäre die Sedanonsäure als *o-Valeryl-Δ'-tetrahydrobenzoësäure* und die Sedanolsäure als *o-Oxyamyl-Δ^5-tetrahydrobenzoësäure* aufzufassen. Als riechende Bestandtheile des Sellerieöles können das Sedanolid und ein Anhydrid der Sedanonsäure

[1]) Ber. 30, 1419—1424; Gazz. chim. ital. 27, II, 375—386; Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 363—372.

betrachtet werden. Ein bekanntes, künstlich dargestelltes Derivat des Phtalids, nämlich das *Phtalylisopropyliden*, sowie dessen Reproductionsproduct riechen nach Sellerie. *Ld.*

Dieselben. Ueber die Sedanonsäure [1]).

Dieselben. Ueber die Sedanolsäure und das Sedanolid [2]). — In diesen zwei Abhandlungen werden die auf das vorausgehende Referat bezüglichen Versuche kurz beschrieben. *Ld.*

P. Clason. Das ätherische Oel des Tannenholzes [3]). — Dieses Oel ist *Cymol*, demnach muſs man annehmen, daſs die Holzzellen Cymol produciren, während die Bastzellen das im Tannenharze enthaltene reine Pinen produciren. *Ld.*

K. Dieterich. Verseifung von Balsamen, Harzen und Gummiharzen auf kaltem Wege [4]). — Das Harz wird in Petroleumbenzin gelöst, mit alkoholischer Kalilauge versetzt und die Flüssigkeit, nachdem sie 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden, unter Verwendung von Phenolphtaleïn mit Schwefelsäure titrirt. Bei Gummiharzen wird eine Probe, wie eben beschrieben, behandelt, eine zweite, gleich groſse, wird auch in Petroleumbenzin gelöst, mit alkoholischer Kalilauge versetzt, nach 24 Stunden mit wässeriger Kalilauge versetzt und nach abermals 24 Stunden mit Schwefelsäure titrirt. Die letztere Titrirung ergiebt die Gesammtverseifungszahl, die erstere die Harzzahl, die Differenz beider die Gummizahl. *Ld.*

Henry Trimble. Recent advances in the study of the resins [5]). — Der Aufsatz enthält nach einer kurzen historischen Skizze eine Zusammenstellung der Resultate neuerer Untersuchungen über die *Harze*. *Ld.*

J. Polásek. Ueber die Asa foetida [6]). — Reine Thränen von *Asa foetida* amygdaloides enthielten:

In Aether lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols)	61,40	Proc.
In Aether unlösliches Harz (freies Asaresinotannol)	0,60	„
Gummi	25,10	„
Aetherisches Oel	6,70	„
Vanillin	0,06	„
Freie Ferulasäure	1,28	„
Feuchtigkeit	2,36	„
Verunreinigungen	2,50	„

Das in Aether lösliche Harz war ein Harzester der *Ferulasäure* und des *Asaresinotannols*, dem die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ zukommt;

[1]) Ber. 30, 1424—1427. — [2]) Daselbst, S. 1427—1433. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 271. — [4]) Chem. Rundsch. 1897, S. 69. — [5]) J. Frankl. Inst. 143, 178—188. — [6]) Arch. Pharm. 235, 125—132.

es wurde aus ihm ein Benzoylderivat, $C_{24}H_{33}O_5 . C_6H_5 . CO$, und ein Acetylderivat, $C_{24}H_{33}O_5 . CH_3 . CO$, dargestellt, demnach enthält das Resinotannol eine Hydroxylgruppe $C_{24}H_{33}O_4 . OH$. *Umbelliferon* wurde bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure als secundäres Product erhalten, dasselbe wurde auch synthetisch aus Ferulasäure dargestellt, wobei auch *Guajakol* entsteht. Die Nitrification des Harzalkohols lieferte Pikrinsäure. *Ld.*

J. Herzig und F. Schiff. Zur Kenntnifs des Guajakharzes [1]. — Herzig und Schiff wollen sich auf Grund früherer Arbeiten gegenüber Doebner und Luecker [2]) das Recht zur Bearbeitung des *Guajakharzes* wahren. Durch Acetylirung wurden in der *Guajakharzsäure* zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen, die von Doebner dargestellte Benzoylverbindung enthält nur eine Benzoylgruppe, möglicher Weise läfst sich diese Verbindung noch acetyliren. Die Guajakharzsäure enthält sehr wahrscheinlich zwei Hydroxylgruppen und zwei Methoxylgruppen. Das *Pyroguajacin* enthält nach einer speciell ausgeführten Prüfung Methoxyl. Die Trennung der Bestandtheile des Guajakharzes mit Benzol scheint nicht scharf genug zu sein, es ist fraglich, ob man auf diesem Wege zu chemischen Individuen gelangen kann. *Ld.*

J. Herzig und F. Schiff. Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes [3]. — Die nach einer neuen Methode aus dem Guajakharz dargestellte *Guajakharzsäure* lieferte bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Acetylguajakharzsäure*, $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5O)_2$, dieselbe schmilzt bei 108 bis 110° und ist im reinen Zustande geruchlos, während die nicht ganz reine Säure nach Vanille riecht. Doebner [2] hatte durch Benzoyliren ein Product erhalten, das er für Monobenzoylguajaksäure hielt, Herzig und Schiff haben nach demselben Verfahren ein Präparat erhalten, welches als *Dibenzoylguajaksäure* angesprochen werden mufs. Eine definitive Entscheidung zwischen der älteren Formel der Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, und der von Doebner aufgestellten, $C_{20}H_{24}O_4$, wird nicht getroffen. Bei der Destillation von Guajakharzsäure wurde das Auftreten von Guajol, das Doebner behauptet, nicht constatirt. Durch Kochen der Guajakharzsäure mit Jodwasserstoffsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute die *Norguajakharzsäure*, $C_{18}H_{22}O_4$, aus welcher die *Acetylnorguajakharzsäure*, $C_{18}H_{18}(OC_2H_3O)_4$, dargestellt wurde. *Ld.*

---

[1] Ber. 30, 378—380. — [2] JB. f. 1896, S. 1598. — [3] Monatsh. Chem. 18, 714—721.

Max Bottler. Ueber das Verhalten afrikanischer Kopale gegen Alkalien und Lösungsmittel in technischer Beziehung [1]). — Der aus Ostafrika stammende *Zanzibarkopal* ist gegen Alkalien viel resistenter, als die westafrikanischen Kopale. Die letzteren können vollkommen verseift werden (Weifs-Benguela-Kopal ausgenommen), sie bestehen demnach zum gröfsten Theil aus Harz- oder Resinolsäuren, aufserdem enthalten sie etwas ätherisches Oel und Farbstoff, einige auch freie Harzsäure. Die Darstellung der Harzseifen gelang nur mit alkoholischer Lauge. Aus Alkaliresinaten, basischen Anilinfarbstoffen und Magnesiumchlorid lassen sich sogenannte *Resinatfarben* herstellen. *Ld.*

W. Tucholka. Ueber die Bisabol-Myrrha [2]). — Die bisher wenig gekannte *Bisabol-Myrrha* stammt aus dem Inneren der Somaliländer. Die Analyse einer Probe dieser Myrrha ergab:

Wasserlösliches Gummi	22,1	Proc.
Natronlaugelösliches Gummi	29,85	"
Rohharz	21,5	"
Bitterstoff	1,5	"
Aetherisches Oel	7,8	"
Wasser	3,17	"
Pflanzenreste und anorganische Verunreinigungen	13,4	"

Aus dem ätherischen Oel wurde ein besonderes Terpen, das *Bisabolen*, $C_{10}H_{16}$, abgeschieden. Aus dem Bisabolharze wurden zwei freie Säuren abgeschieden, das neutrale Harz lieferte beim Verseifen gleichfalls zwei Harzsäuren, die eine ist nach der Formel $C_9H_{13}O_2$ zusammengesetzt. Das nach der Verseifung bleibende neutrale Harz zeigte nach dem Reinigen die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_4$. Der inactivste Theil des Bisabolharzes, das *Bisabolresen*, ist nach der Formel $C_{29}H_{47}O_6$ zusammengesetzt. Gummi und Bitterstoff wurden nicht untersucht. Zum Schlufs wird das Ergebnifs der mikroskopischen Untersuchung der beigemengten Pflanzenreste mitgetheilt. *Ld.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Zur Kenntnifs der Ueberwallungsharze. III. Abhandlung [3]). — Aus dem *Ueberwallungsharz* der *Schwarzföhre* läfst sich ein phenolalkoholartiger Körper, das *Pinoresinol*, isoliren, dem die Formel $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ zukommt; von demselben wurden das Diacetylproduct, der Dimethyläther und der Diäthyläther dargestellt. Concentrirte Salpetersäure liefert ein Nitroproduct, das *Dinitroguajakol*,

---

[1]) Dingl. pol. J. 306, 212—215. — [2]) Arch. Pharm. 235, 289—301. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 481—509.